



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- *CHEREF Oualid*
- *NOUAOUR Abderrazzaq*

Filière: PHYSIQUES

Spécialité: Nanostructures Semiconductrices

Intitulé

**Calculs des propriétés structurales et électroniques des massifs
GaSb et AlSb et de leurs superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$.**

Devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------------|---------------------------------------|------|--------------------------------|
| Président | M ^r . DAHMANE FETHALLAH | MCA. | C. Universitaire de Tissemsilt |
| Directeur de mémoire | M ^r . BENALIA SALAH EDDINE | Pr. | C. Universitaire de Tissemsilt |
| Examineur | M ^r . ZERROUKI TAYEB | MAA. | C. Universitaire de Tissemsilt |



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



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- *CHEREF Oualid*
- *NOUAOUR Abderrazzaq*

Filière: PHYSIQUES

Spécialité: Nanostructures Semiconductrices

Intitulé

**Calculs des propriétés structurales et électroniques des massifs
GaSb et AlSb et de leurs superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$.**

Mémoire soutenu le : 22/06/2016

Devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------------|---------------------------------------|------|--------------------------------|
| Président | M ^r . DAHMANE FETHALLAH | MCA. | C. Universitaire de Tissemsilt |
| Directeur de mémoire | M ^r . BENALIA SALAH EDDINE | Pr. | C. Universitaire de Tissemsilt |
| Examineur | M ^r . ZERROUKI TAYEB | MAA. | C. Universitaire de Tissemsilt |

Année universitaire : 2015/2016

Remerciements

Avant tout nous remercions **Allah** le plus miséricordieux, sans lui nous n'aurons jamais pu achever notre travail et grand salut sur notre prophète Mohamed que salut soit sur lui.

Nous adressons nos vifs remerciements et sincères gratitude à notre promoteur **Mr. BENALIA Salaheddine** qui a accepté d'être notre encadreur afin de réaliser notre mémoire de fin d'étude, pour ses efforts déployés, pour ces précieux conseils, et son sens de responsabilité.

Nos sincères remerciements à :

* **Mr. DAHMANE Fethallah** de nous avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.

* **Mr. ZERROUKI Tayeb** d'avoir accepté de faire partie du Jury, en qualité d'examineur.

Nous remercions particulièrement **Mr. MERABET Mostefa**, de nous avoir aidés de réaliser ce travail.

C'est aussi un grand plaisir d'exprimer notre gratitude aux personnels et professeurs du centre universitaire de Tissemsilt qui nous ont aidés durant toute la période universitaire.

En fin nous tenons à remercions tous ceux qui nous ont encouragés de loin et de près pour réaliser ce projet de mémoire.

DEDICACES

Grâce à Allah, j'ai pu terminer ce modeste travail que je dédie avec mes sentiments les plus profonds et un très grand honneur :

*A ceux qui ont m'aider, encourager, donner la volante pour continuer, ceux que je les porte toujours dans mon cœur,
A mes chères parents.*

A toute ma famille.

A tous mes copains et amis sans exception.

A toute ma promotion.

Qualid

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail, avec mes sentiments les plus profonds :

A mes très chers parents

A mes très chers frères et sœurs.

A tous ma famille.

A tous mes amis.

A toute la promotion de physique 2015-2016.

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien et la prospérité de l'humanité.

Abderrazzaq

Abstract

This work focused on the study of quantum well superlattices based of the III/V semiconductor materials $(GaSb)_n/(AlSb)_m$. These heterostructures have interesting properties of a perspective structural and electronic. The most interesting feature of these compounds is the presence of the quantum wells and potential barriers along of the structure. The possibility of penetration of the holders of the charges in the potential barriers generated a coupling between quantum wells leads to a continuity of wave functions of electrons and holes according to mini bands of conduction and mini bands of valence along of the growth direction. The parameters characteristics of these compounds which are the widths of the quantum wells and the widths of the potential barriers at a significant influence on the properties and behavior of the system.

Keywords:

Superlattices, hétérostructures, quantum wells, potential barriers, penetration, coupling, continuity, mini bands, the growth direction, parameters characteristics

Résumé

Ce travail s'est focalisé sur l'étude des superréseaux à puit quantique à base des matériaux semiconducteurs III/V $(GaSb)_n/(AlSb)_m$. Ces hétérostructures possèdent des propriétés intéressantes d'un point de vue structural et électronique. La caractéristique la plus intéressante de ces composés réside dans la présence des puits quantiques et des barrières de potentiels lors de la structure. La possibilité de pénétration des porteurs des charges dans les barrières de potentiel généré un couplage entre les puits quantiques conduit à une continuité des fonctions d'ondes des électrons et des trous suivant des mini bandes de conduction et de valence le long de la direction de croissance. Les paramètres caractéristiques des superréseaux qui sont les largeurs des puits quantique et les largeurs des barrières du potentiel à une influence significatives sur les propriétés et le comportement du système.

Mots clés :

Superréseaux, hétérostructures, puits quantiques, barrières de potentiels, pénétration, couplage, continuité, mini bandes, direction de croissance, paramètres caractéristiques.

ملخص

يتمحور هذا العمل حول دراسة الشبكات الممتازة ذات الأبيار الكمومية و المتكونة أساسا من المواد النصف ناقلة III/V على أبيار كمومية و حواجز كمومية على طول بنيتها و عليه فإن احتمالية نفوذ حاملات الشحنة من خلال الحواجز الكمومية يولد امكانية الاتصال بين الأبيار الكمومية ما يؤدي الى استمرارية دالة الموجة الخاصة بالإلكترونات و الثقوب عبر أشرطة صغيرة خاصة بالناقلية و أخرى خاصة بالتكافؤ و هذا على طول اتجاه النمو . عرض كل من البئر الكمومي و الحاجز الكمومي يعرفان بالعوامل المميزة للشبكات الممتازة و هما يلعبان دورا كبيرا في تحديد خصائص و ميزات و سلوك هذه البنيات.

الكلمات المفتاحية:

الشبكات الممتازة, البنيات غير المتجانسة, أبيار كمومية, حواجز كمومية, نفوذ, الاتصال, استمرارية, أشرطة صغيرة, اتجاه النمو, العوامل المميزة.

TABLE DES MATIERES

| | |
|-------------------------------------|---|
| <i>Introduction générale:</i> | 1 |
|-------------------------------------|---|

Chapitre I: Hétérostructures à puit quantique et superréseaux

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction:..... | 5 |
| I.2. Aspect historique : | 6 |
| I.3. Semiconducteurs III-V : | 7 |
| I.3.1. Structure cristalline : | 8 |
| I.3.2. Structure de bande : | 10 |
| I.4. Nanostructures semiconductrices : | 12 |
| I.4.1. Le confinement quantique : | 12 |
| I.4.2. Structures de base dimensionnalités : | 12 |
| I.4.3. L'hétérojonction : | 13 |
| I.4.4. L'hétérostructure : | 14 |
| I.4.5. Hétérostructure à puit quantique..... | 17 |
| I.4.5.1. Hétérostructure à puit quantique de type I : | 18 |
| I.4.5.2. Hétérostructure à puit quantique de type II : | 18 |
| I.4.5.3. Hétérostructure à puit quantique de type II décalé: | 19 |
| I.4.5.4. Hétérostructure à puit quantique de type III : | 19 |
| I.4.6. Hétérostructure à double puit quantique : | 20 |
| I.4.7. Hétérostructure à multi puits quantiques : | 21 |
| I.4.8. L'effet tunnel : | 23 |
| I.4.9. L'effet tunnel résonnant : | 23 |
| I.4.10. Hétérostructure à multi puits quantiques non couplés : | 23 |
| I.4.11. Hétérostructure à multi puits quantiques couplés : | 24 |
| I.4.12. Superréseaux à puit quantique: | 25 |
| I.4.12.1. L'effet Stark : | 26 |
| I.4.13. Les applications des hétérostructures à puit quantique : | 27 |
| I.4.13.1. Les diodes Emettrices de Lumière LED : | 27 |
| I.4.13.2. Les lasers à cascade quantique : | 28 |
| I.5. Conclusion : | 28 |

Chapitre II: Méthodes de calcul

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction: | 30 |
| II.2. L'équation de Schrödinger : | 31 |
| II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer : | 33 |
| II.4. L'approximations de Hartree:..... | 34 |
| II.5. L'approximations de Hartree-Fock: | 35 |
| II.6. L'Approximation de Thomas-Fermi : | 36 |

| | |
|--|----|
| II.7. La méthode $X\alpha$ de Slater: | 37 |
| II.8. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT : | 37 |
| II.8.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn : | 38 |
| II.9. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation : | 40 |
| II.9.1. L'approximation de la densité locale (LDA) : | 40 |
| II.9.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) : | 41 |
| II.10. Equations de Kohn et Sham : | 41 |
| II.11. La self-consistance dans les calculs de la DFT : | 42 |
| II.12. La méthode utilisé "Full Potential Linear Muffin Tin Orbital" FP-LMTO : | 43 |
| II.12.1. L'approximation de muffin-tin : | 44 |
| II.13. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » : | 45 |
| II.13.1. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel : | 46 |
| II.14. Les fonctions d'onde : | 47 |
| II.15. Calcul de la densité de charge : | 48 |
| II.16. Harmoniques sphériques : | 48 |
| II.17. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO : | 49 |
| II.21. Conclusion: | 50 |

Chapitre III: Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction : | 51 |
| III.2 Les détails de calcul : | 52 |
| III.3. Initiation aux propriétés structurales : | 52 |
| III.4. Initiation aux propriétés électroniques : | 53 |
| III.4.1. Structure de bandes d'énergies : | 53 |
| III.4.2. Première zone de Brillouin : | 54 |
| III.4.2.1. Les points de haute symétrie: | 54 |
| III.4.2.2. Les lignes de haute symétrie : | 55 |
| III.5. Densité d'état : | 55 |
| III.6. Propriétés des matériaux massifs : | 55 |
| III.6.1. Propriétés structurales: | 55 |
| III.6.2. Propriétés électroniques: | 58 |
| III.6.2.1. Structure de bandes d'énergie: | 58 |
| III.7. Propriétés des superréseaux à puit quantique: | 62 |
| III.7.1. Propriétés structurales: | 62 |
| III.7.2. Propriétés électroniques des superréseaux: | 70 |
| III.7.2.1. Structures de bandes d'énergie : | 70 |
| III.8. Conclusion: | 78 |
| <i>Conclusion générale:</i> | 79 |

Références bibliographiques :

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure I.1: Maille primitive zinc-blende (gris foncé : anion ; gris claire : cation) | 8 |
| Figure I.2: maille zinc-blende d'un semiconducteur III-V binaire [30]. | 9 |
| Figure I.3: Maille blende pour une surface orientée (001). | 10 |
| Figure I.4: structure de bande du semiconducteur, GaSb à l'gauche et AlSb à l'adroite, elles sont représentés schématiquement seulement près de Point de haute symétries | 11 |
| Figure I.5: Structures à base dimensionnalité, de gauche à droite: volume (massif), puit quantique, fil quantique, boîte quantique..... | 12 |
| Figure I.6: diagramme énergétique de confinement, de gauche à droite: volume (massif), puit quantique, fil quantique, boîte quantique. | 13 |
| Figure I.7: Deux semiconducteurs dissemblables avec des bandes interdites différentes jointes pour former une hétérojonction..... | 13 |
| Figure I.8: formation de potentiel unidimensionnel $V(Z)$ dans la bande de valence et la bande de conduction pour une hétérojonction entre deux matériaux différents..... | 14 |
| Figure I.9: Energie de bande interdite à 4K en fonction du paramètre de maille, pour différents semiconducteurs IV, III-V, II-VI (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux) | 15 |
| Figure I.10: Diagramme de structure de bande interdite pour une nombreuse variété de semiconducteurs [49]...... | 15 |
| Figure I.11: Les différents alignements des bandes entre semiconducteurs..... | 16 |
| Figure I.12: Alignement des bandes entre semiconducteurs de type III..... | 16 |
| Figure I.13: Diagramme de bandes d'énergie d'une hétérostructure à simple puit quantique. | 17 |
| Figure I.14: hétérostructure à simple puit quantique type I..... | 18 |
| Figure I.15: hétérostructure à simple puit quantique type II..... | 19 |
| Figure I.16: hétérostructure à simple puit quantique type II décalé. | 19 |
| Figure I.17: hétérostructure à simple puit quantique type III | 20 |
| Figure I.18: hétérostructure à double puit quantique type I, à gauche symétrique et à droite asymétrique. | 20 |

| | |
|---|----|
| Figure I.19: Représentation schématique des différents types des hétérostructures à double puit quantique..... | 21 |
| Figure I.20: hétérostructure à multi puit quantique type I, à gauche hétérostructure à multi puit quantique symétrique et à droite hétérostructure à multi puit quantique asymétrique..... | 22 |
| Figure I.21: Représentation schématique des différents types des hétérostructures à multi puit quantique..... | 22 |
| Figure I.22: Représentation schématique de l'effet tunnel..... | 23 |
| Figure I.23: Représentation schématique de l'effet tunnel résonnant..... | 23 |
| Figure I.24: hétérostructure à multi puit quantique type I découplé..... | 24 |
| Figure I.25: hétérostructure à multi puit quantique type I couplé..... | 24 |
| Figure I.26: Alternance successif de deux couches ultraminces des semiconducteurs différents forment entre eux un superréseau, « L » est la période d'un superréseau..... | 25 |
| Figure I.27: Configuration d'un superréseau à multi puits quantiques..... | 25 |
| Figure I.28: Décalage de Starck..... | 27 |
| Figure I.29: Schéma représente le résumé de différents hétérostructures à puit quantique à partir des massifs jusqu'à les superréseaux à puit quantique..... | 29 |
| Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité..... | 42 |
| Figure II.2 : Potentiel de muffin-tin..... | 45 |
| Figure III.1: Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centré (cfc)..... | 54 |
| Figure III.2: Structure cristalline de GaSb en phase zinc-blende, les atomes en rouge Ga, en verte les atomes de Sb..... | 56 |
| Figure III.3: Structure cristalline de AlSb en phase zinc-blende, les atomes en verte Sb et en bleu les atomes de Al..... | 56 |
| Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaSb..... | 57 |
| Figure III.5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de AlSb..... | 57 |
| Figure III.6: Structure de bandes d'énergie de GaSb en phase Zinc-Blind..... | 59 |
| Figure III.7: Structure de bandes d'énergie de AlSb en phase Zinc-Blind..... | 60 |
| Figure III.8: superréseau, $GaSb_1/AlSb_1$. La flèche en rouge est l'épaisseur de la couche de $GaSb$ en bleu l'épaisseur de la couche $AlSb$ et en mauve la période de superréseau..... | 63 |

| | |
|--|----|
| Figure III.9: maille primitive de superréseau à puit quantique $GaSb1/AlSb1$, les atomes en rouge Ga, en verte Sb et en bleu les atomes de Al..... | 63 |
| Figure III.10: superréseau, $GaSb2/AlSb2$. La flèche en rouge est l'épaisseur de la couche de $GaSb$ en bleu l'épaisseur de la couche $AlSb$ et en mauve la période de superréseau..... | 64 |
| Figure III.11: maille primitive de superréseau à puit quantique $GaSb2/AlSb2$, les atomes en rouge Ga en verte Sb et en bleu les atomes de Al..... | 64 |
| Figure III.12: superréseau, $GaSb3/AlSb1$. La flèche en rouge est l'épaisseur de la couche de $GaSb$ en bleu l'épaisseur de la couche $AlSb$ et en mauve la période de superréseau..... | 65 |
| Figure III.13: maille primitive de superréseau à puit quantique $GaSb3/AlSb1$, les atomes en rouge Ga, en verte Sb et en bleu les atomes de Al..... | 65 |
| Figure III.14: superréseau, $GaSb1/AlSb3$. La flèche en rouge est l'épaisseur de la couche de $GaSb$ en bleu l'épaisseur de la couche $AlSb$ et en mauve la période de superréseau. | 66 |
| Figure III.15: maille primitive de superréseau à puit quantique $GaSb1/AlSb3$, les atomes en rouge Ga, en verte Sb et en bleu les atomes de Al..... | 66 |
| Figure III.16: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $GaSb1/AlSb1$ en phase Zinc-Blind avec l'approximation: LDA..... | 67 |
| Figure III.17: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $GaSb2/AlSb2$ en phase Zinc-Blind avec l'approximation: LDA..... | 68 |
| Figure III.18: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $GaSb3/AlSb1$ en phase Zinc-Blind avec l'approximation: LDA..... | 68 |
| Figure III.19: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $GaSb1/AlSb3$ en phase Zinc-Blind avec l'approximation: LDA..... | 69 |
| Figure III.20 : Structure de bande d'énergie du superréseau $GaSb1/AlSb1$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin. | 71 |
| Figure III.21 : Structure de bande d'énergie du superréseau $GaSb2/AlSb2$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin. | 72 |
| Figure III.22 : Structure de bande d'énergie du superréseau $GaSb3/AlSb1$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin. | 73 |
| Figure III.23 : Structure de bande d'énergie du superréseau $GaSb1/AlSb3$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin. | 74 |

| | |
|---|----|
| Figure III.24: Diagramme de bandes d'énergie d'un superréseau à puit quantique de configuration <i>GaSb1/AlSb1</i> | 75 |
| Figure III.25: Diagramme de bandes d'énergie d'un superréseau à puit quantique de configuration <i>GaSb2/AlSb2</i> | 76 |
| Figure III.26: Diagramme de bandes d'énergie d'un superréseau à puit quantique de configuration <i>GaSb3/AlSb1</i> | 77 |
| Figure III.27: Diagramme de bandes d'énergie d'un superréseau à puit quantique de configuration <i>GaSb1/AlSb3</i> | 77 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau I.1: Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments III et V)..... | 7 |
| Tableau I.2: Paramètres caractéristiques pour les principaux composés des binaires antimoniures (Al ; Ga)-Sb à 300 °K [36]..... | 9 |
| Tableau I.3: Bandes interdites, masses effectives et types de gap des principaux composés des binaires antimoniures (Al ; Ga)-Sb à 300 °K..... | 11 |
| Tableau I.4: Le nombre de degrés de liberté N_{DL} et le nombre de direction de confinement N_{DC} pour le mouvement des électrons dans quatre systèmes à l'état solide [38][40]. | 13 |
| Tableau III.1 : Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' de GaSb..... | 58 |
| Tableau III.2 : Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' de AlSb..... | 58 |
| Tableau III.3: Les énergies de bandes interdites de GaSb en (eV) dans la phase zinc-blende avec l'approche LDA. | 61 |
| Tableau III.4 : Les énergies de bandes interdites de GaSb en (eV) dans la phase zinc-blende avec l'approche LDA. | 61 |
| Tableau III.5: Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' des quatre configurations du superréseau $GaSbn/AlSbm$ | 69 |
| Tableau III.6: Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' des quatre configurations du superréseau $GaSbn/AlSbm$ | 70 |
| Tableau III.7: Les énergies de bandes interdites en (eV) des quatre configurations du superréseau $GaSbn/AlSbm$ dans la phase zinc-blende avec l'approche LDA.. | 75 |
| Tableau III.8: Les longueurs d'onde des quatre configurations du superréseau $GaSbn/AlSbm$ et leurs énergies de bandes interdites en (eV)..... | 78 |

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale:

Jour après jour, on assiste, dans notre monde à une évolution considérable dans tous les domaines dans lesquels les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement de notre civilisation. Au cours des dernières années la science et la technologie des nanostructures prenant une place prépondérante et jouant un rôle très important dans la vie technologique quotidienne, elle est devenue un choix inévitable, surtout dans la recherche des applications et des propriétés émergentes, c'est un très large domaine et multidisciplinaire. Elles emportent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques moderne qui a possédés de matériaux qui allient à la fois rigidité, résistance mécanique, ténacité élevée et une grande légèreté. Aucun matériau simple ne permet de combiner ces caractéristiques physiques, et pour atteindre cet objectif il faut nécessairement utiliser un nouveau type de matériau.

Jusqu'à un passé récent, l'histoire de la matière condensée telle qu'on la raconte dans les livres s'est singulièrement confondue avec celle des solides massifs et l'étude des propriétés de ces matériaux. Ce que l'on appelle physique du solide n'est rien de plus que la physique des cristaux massifs. Il est vrai que ces cristaux massifs présentent d'intéressantes symétries de translation qui simplifient bien la vie des expérimentateurs et des théoriciens mais les propriétés dans lesquels ces matériaux sont fournis restent toujours loin de notre besoin. Malgré ceci, et portant ces cristaux ne constituent qu'une toute petite partie de l'univers, ils offrent des multiples possibilités pour la science des matériaux à gagner un très grand nombre des composés et des systèmes structuraux possédant des propriétés significatives, par le biais des alliages, en plus le rôle clé de la nanostructuration et sous l'effet d'un contrôle de la dimensionnalité, par conséquent un contrôle de confinement quantique qui a aidé à la naissance de nouvelles générations de matériaux à des importances très prometteuses et de même il conduit à la collecte de nombreuses caractéristiques dans un seul matériau ce qui engendre une nouvelle voie de recherche en science des matériaux connue par les hétérostructures de basse dimensionnalité dont les dimensions sont à l'échelle nanométrique. Cela donne un nouvel esprit et un autre souffle à la physique de la matière condensée jusqu'à ce qu'elle soit devenue un très vaste domaine en sciences physiques.

En science physique les propriétés des matériaux jouent un rôle très déterminant pour le choix des matériaux pour des applications technologiques émergentes. Ces propriétés sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure. L'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux,

constitue le domaine des matériaux nanostructurés qui sont des matériaux dans lesquels la principale dimension de la microstructure est de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire qu'une ou plusieurs de leurs caractéristiques locales, telles que l'orientation du réseau cristallin, la densité atomique ou la composition chimique varient à l'échelle nanométrique. La possibilité de faire varier un ensemble des propriétés en agissant sur la microstructure a fréquemment abouti à la création de nouveaux matériaux.

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des matériaux nouveaux et des propriétés ont été découvertes qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme), avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles. Les nanomatériaux font l'objet de nombreuses recherches, sont en plein développement et trouvent des applications diverses. Leur importance a été notamment soulignée dans les articles, les publications et les nouvelles recherches.

En effet, le terme nanomatériau désigne aussi bien des matériaux divisés à l'extrême que des matériaux possédant des structures à l'échelle nanométrique. Les dimensions recherchées dans les matériaux nanostructurés sont en général inférieures à 100 nm car c'est dans cette gamme dimensionnelle que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets de confinement. Une caractéristique donnée subit une modification lorsque la propriété ou le mécanisme (ou encore la combinaison de ceux-ci) responsables de cette caractéristique sont confinés dans un espace de dimensions inférieures à une certaine longueur critique associée à cette propriété ou à ce mécanisme. En plus de leur comportement, l'utilisation de ces matériaux dépend également de leur disponibilité, de leur coût, de leurs méthodes de synthèse et de fabrication. L'emploi des matériaux est aussi conditionné par les méthodes de transformation, leur facilité de mise en forme et leur compatibilité avec l'environnement.

Lors de la dernière décennie les nanostructures semiconductrices ont déclenché rapidement un intérêt croissant, car ils présentent la possibilité de révolutionner la conception des matériaux traditionnels dans de nombreuses applications par le biais d'un contrôle structural au niveau atomique; ceci afin de les adapter à des besoins techniques spécifiques.

De ce fait on a découvert plusieurs types de «structures modulées» où on peut encore définir un réseau périodique sous-jacent qui conduit à la fabrication des structures de semiconducteurs

(SC) en couches. Ces structures, appelées hétérostructures ont reçu beaucoup d'attention en raison de possibles applications dans des dispositifs électroniques et optiques.

La croissance et l'étude d'hétérostructures semi-conductrices intégrant des matériaux représentent un axe de recherche plus exploratoire. Les superréseaux semi-conducteurs peuvent être définis comme une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs ayant un arrangement périodique des constituants d'une manière qui n'existe pas dans la nature ce qui amènera probablement une nouvelle génération de composants électroniques.

Ce travail s'est focalisé sur l'étude des hétérostructures à puit quantique qui possèdent des propriétés intéressantes d'un point de vue structural et électronique. La caractéristique la plus intéressante de ces composés réside dans la présence des puits quantiques et des barrières de potentiels lors de la structure. La possibilité de pénétration des porteurs des charges dans les barrières de potentiel génère un couplage entre les puits quantiques conduisant à augmenter la densité d'état des porteurs et ainsi à obtenir de faibles conductivités électronique. Les hétérostructures à puit quantique à base des matériaux III/V sont extrêmement intéressantes puisqu'ils peuvent conduire à des performances très excédant celles des matériaux conventionnels.

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

Parmi les méthodes ab-initio utilisés dans le calcul des différentes propriétés des matériaux, on distingue la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO). Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines voire des solides pour déterminer la structure électronique en principe de manière exacte des systèmes structuraux dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT),.

De ce contexte, nous étudions les propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs binaire (massif) $GaSb$ et $AlSb$ et de leurs superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ pour les quatre

configurations $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail que nous présentons est organisé en trois chapitres :

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à quelques rappels théoriques sur les semiconducteurs binaires III/V en particulier le GaSb et le AlSb leurs structures cristalline et électronique, ensuite elle se propose de rappeler les principaux effets de confinement quantique de plus sera dédié à la description des hétérostructures à puit quantique et leurs différent type , en introduire les essentiels facteurs qui permettant de mieux appréhender les exigences imposées par ces hétérostructures, notamment les largeurs des puits quantiques et les largeurs des barrières de potentiels qui sont des paramètre fondamentales qu'elles convient d'optimiser pour obtenir des performances de couplage élevées et permettent d'évaluer les comportements de ces dispositifs à puit quantique. En fine on conclue cette partie avec la description des superréseaux à puit quantique, puis l'effet de Stark et des diverses applications de ces nanosystèmes.

Le second chapitre porte essentiellement d'une manière plus ou moins détaillée sur les méthodes de calcul de la structure électronique et en particulier la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Après un bref rappel de l'équation de Schrödinger et l'hamiltonien exact d'un système nous décrivons les prés approximations en méthodes de calcul qu'ont pavé la voie à la DFT, ensuite on passe à la description détaillée des diverses étapes de développement de la DFT et nous concluons cette partie à parler de notre méthode de calcul utilisé dans ce travail (FP-LMTO) qui est l'une des méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales.

Le troisième et dernier chapitre se rapporte à la présentation de notre résultats de calcul obtenu et à leur analyse voir la discussion concernant les propriétés structurales et électroniques des binaires massifs $GaSb$ et $AlSb$ et de leurs superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ pour chaque configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$. Suite aux calculs réalisés par la méthode (FP-LMTO).

Nous finaliserons ce travail par, une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus et la liste des références bibliographiques.

CHAPITRE I :

*HETEROSTRUCTURES A PUIT QUANTIQUE
ET SUPERRESEAUX*

I.1. Introduction:

Avant l'avènement de la nanotechnologie, la micro technologie a été utilisée dans tous les systèmes technologiques tels que les dispositifs électroniques qui vont des tailles dans la gamme d'un micro mètre à un millimètre. Parmi les matériaux utilisés dans la fabrication de ces dispositifs, le silicium, où il est considéré comme le nerf principal pour l'industrie électronique.

D'après le développement des technique moderne de la croissance cristalline et la purification, les matériaux semiconducteurs offrent des multiples possibilités pour l'industrie électronique, par le billet des alliages, dans lesquels le rôle clé de la nanostructuration. La physique des hétérojonctions, des interfaces et des couches minces offre un intérêt tout particulier car elles peuvent présenter des effets dimensionnels inobservables dans les semiconducteurs massifs. Qui conduit à une nouvelle révolution électronique sous le titre de la nanotechnologie, elle occupe aujourd'hui la première place dans certain domaine et notamment l'électronique et elle a remplacé tous ce qui est micro, et permette de fabriquer des nanodispositifs de tailles plus petite d'environ mille fois à propos de ce qui a précédé. Ce développement amène à une modification radicale sur les comportements, en outre elle donne des nouvelles caractéristiques, plus performantes et plus contrôlables.

Dans ce contexte les structures de base dimensionnalités donnent des intérêts très importantes pour l'obtention des propriétés que nous avons besoin, en particulier les hétérostructures à puit quantique et notamment les superréseaux à puit quantique où notre travail se concentre, et en tout premier lieu les superréseau à puit quantique à base des matériaux semiconducteurs III-V, principalement le superréseau GaSb/AlSb, pour cela nous devons parler au premier temps des semiconducteurs III-V où en se spécialise sur les composés qui constituent notre système, après nous allons pénétrer dans les profondeurs des structures de base dimensionnalité, exactement les hétérostructures à puit quantique, exactement les superréseaux à puit quantique.

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques. Les nanocristaux de ces semiconducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des modernes applications. Le but de ce chapitre est de donner une idée générale sur l'objet de notre recherche, après un aspect historique sur les super réseaux nous allons donner dans une première partie quelques notions relatives aux semiconducteurs III-V, suivis par un rappel sur leurs propriétés structurales et électroniques. Ensuite nous présentons dans la deuxième partie les structures de base dimensionnalités, les hétérojonctions, les hétérostructures, après nous avons vu les structures à puit quantique et leurs différents types, puis, les structures à double et multiple puit quantique, enfin en conclusion avec les super réseaux à puit quantique qui sont le thème major de cette mémoire.

I.2. Aspect historique :

L'histoire des super réseaux a commencé depuis les années soixante du XXe siècle avec la physique des hétérostructures par une proposition d'un laser à double hétérostructure par Zh.I. Alferov [1] et Kroemer [2] en 1963. Après, en 1966 Alferov publié le rapport du premier laser à double hétérostructure sur la base de GaInP à 77K [3]. Deux années plus tard Zhores Alferov [4] et Hayashi [5] réalisent un laser à double hétérostructure sur la base de GaAs / AlGaAs à la température ambiante.

Le concept de superréseau a été introduit en 1969 par, Léo Esaki et Raphaël Tsu [6][7] où ils ont proposés une modification du système à multi puits quantiques dans lesquels les couches sont développées de façon suffisamment minces suivant une périodicité unidimensionnelle. Initialement l'idée s'apparaitre lors de l'observation du résonance de l'effet tunnel dans les double et multiples barrière de potentiels [8], ceci considéré comme le point de départ pour la réalisation des superréseaux qui inspire un certain nombre de scientifiques des matériaux de l'époque [9][10]. Un superréseau a été synthétisé et possède des propriétés électroniques exceptionnelles. L'introduction du potentiel de superréseau perturbe la structure de bande de manière à donner naissance à des sous-bandes étroites séparées par des zones interdites, analogues au modèle de bande de Kronig-Penney [11].

En 1972, Esaki [12] a constaté que le superréseau GaAs GaAlAs [13] présentait une résistance négative dans ses propriétés de transport, ce qui était, pour la première fois, interprété en termes de l'effet de superréseau. En 1973, TSU et Esaki ont calculés la coefficient de transmission de résonance pour les structures à doubles, triples et quintuples barrières, qui conduit à la dérivation des caractéristiques de courant-tension. Une année après, juste en 1974, Gnutzmann et Clauseker [14] ont souligné une possibilité intéressante à savoir l'apparition d'un superréseau à gap directe constitué à partir des matériaux de gap indirecte, qui a été ensuite réexaminée par Madhukar [15]. Dans la même période, Esaki et Chang [16][17] mesurent les propriétés de transport quantique pour un superréseau ayant un potentiel de liaison forte.

En 1975 DINGLE et al. [18][19] ont observés les structures des doubles puits quantiques [19] et des états liés isolés [18] dans le spectre d'absorption optique et en 1977, un nouveau type de superréseau, InAs-GaSb a été découvert, appelé type II [20]. Puis, en 1978, Dingle [21] mis en œuvre avec succès le concept de réduire la diffusion de l'impureté par la modulation de dopage dans les super-réseaux GaAs-GaAlAs, il a atteint une mobilité d'électrons qui a dépassé tous les prévisions.

En 1982, Mendez et ses collègues ont proposé et ont démontré l'utilisation d'un champ perpendiculaire aux plans de puits pour changer à la fois l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamentale du puit quantique dans un, super réseaux [22] ce qui appelé l'effet de Stark quantique, qui a été largement étudié car il est la base des modulateurs et des dispositifs optoélectronique.

En 1985 Chang et Giessen [23] ont édité une synthèse des travaux réalisés sur les super-réseaux métalliques et semiconducteurs. Un transistor à effet tunnel résonnant avec une double barrière fonctionne à la température ambiante a été démontré [24] en 1986 et divers autres recherche sur les structures de super réseaux également ont été suggérés [25], mais les applications pratiques de ces dispositifs ne sont pas encore beaucoup rapporté.

Au cours des dernières années l'amélioration des différentes techniques de croissance de couches minces tels que jets moléculaires MBE [26], organométalliques : MOCVD [27], phase gazeuse : CVD [28] ont permis de réaliser des hétérostructures de haute qualité avec un contrôle de dimensionnalité proche de l'espacement interatomique et avec des interfaces pratiquement presque sans défaut .

I.3. Semiconducteurs III-V :

Les semi-conducteurs III-V sont constitués suivant la classification périodique de Mendeleïev d'un élément du groupe III appelé cation (un non-métal ou bien un métal pauvre de groupe III) et un élément du groupe V appelé anion (un autre non-métal ou bien un métal pauvre de groupe V). Le tableau I.1 illustre les différents éléments pour élaborer des alliages semiconducteurs :

Tableau I.1: Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments III et V)

| IA-B | IIA-B | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA |
|-------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------|
| Li ^{Z=3} | Be ⁴ | B⁵ | C ⁶ | N⁷ | O ⁸ | F ⁹ |
| Na ¹¹ | Mg ¹² | Al¹³ | Si ¹⁴ | P¹⁵ | S ¹⁶ | Cl ¹⁷ |
| Cu ²⁹ | Zn ³⁰ | Ga³¹ | Ge ³² | As³³ | Se ³⁴ | Br ³⁵ |
| Ag ⁴⁷ | Cd ⁴⁸ | In⁴⁹ | Sn ⁵⁰ | Sb⁵¹ | Te ⁵² | I ⁵³ |
| Au ⁷⁹ | Hg ⁸⁰ | Tl⁸¹ | Pb ⁸² | Bi⁸³ | Po ⁸⁴ | At ⁸⁵ |

I.3.1. Structure cristalline :

La couche électronique périphérique des atomes de la colonne III comporte trois électrons de valence sur ses dernières orbitales s et p. Tandis que la couche électronique périphérique des atomes de la colonne V comporte cinq électrons de valence sur ses dernières orbitales s et p. Donc la liaison III-V résulte de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques [29].

Cette liaison est covalente avec une ionicité négligeable de cause du rapprochement d'électronégativité entre l'atome V, (anion) et l'élément III (cation) [30] [31]. Cette propriété fournit aux semi-conducteurs III-V leur structure cristalline [32].

La structure de ces matériaux III-V telle que GaSb et AlSb est imposée par le caractère covalent, chaque élément III (respectivement V) a une coordination tétraédrique [33] avec quatre atomes V (respectivement III). (Chaque cation d'être au centre d'un tétraèdre formé par les anions et vice versa) (Figure I.1)

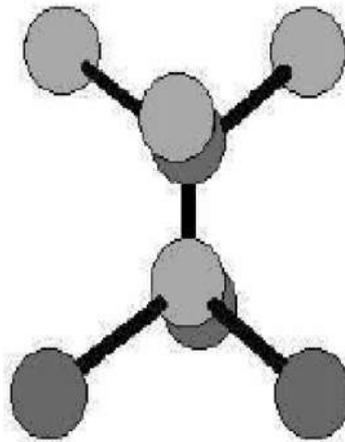


Figure I.1: Maille primitive zinc-blende (gris foncé : anion ; gris claire : cation)

Les majorités des composés III-VI et bien sûr le GaSb et le AlSb cristallisent dans la structure cubique est celle de blende du zinc dite aussi sphalérite. Cette structure consiste en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) imbriqués et d'écclés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube (une translation de $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$ suivant la direction (111)) [34]. Chaque sous-réseau est constitué exclusivement d'atomes III (cations) ou d'atomes V (anions) (figure I.2) L'arête du cube, notée a est le paramètre du maille du matériau [35]. Le tableau I.2 illustre les valeurs de a dont nous aurons besoin.

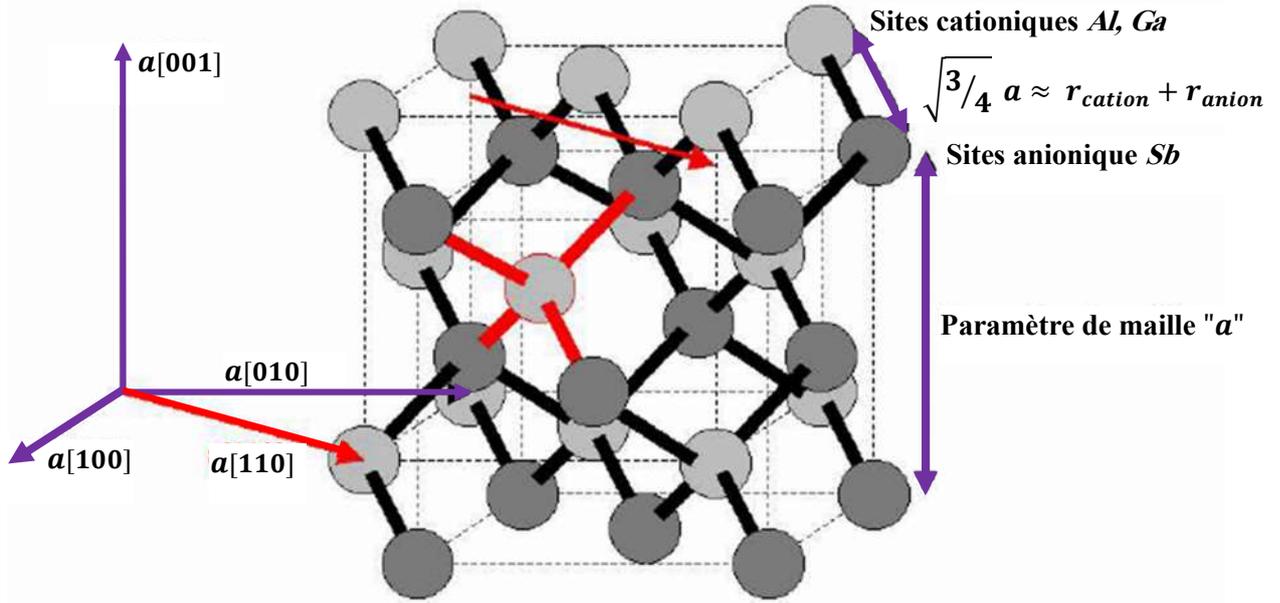


Figure I.2: maille zinc-blende d'un semiconducteur III-V binaire [30].

La maille contient 8 atomes et le motif est formé d'atomes en $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ + cubique faces centrées dont les quatre atomes du groupe III (cations ; Al, Ga) occupent les positions $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, et les quatre atomes du groupe V (anions ; Sb) occupent les positions $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$.

Tableau I.2: Paramètres caractéristiques pour les principaux composés des binaires antimoniures (Al ; Ga)-Sb à 300 °K [36].

| Composé III-V | Structure cristalline | Groupe d'espace | Paramètre de maille $a(\text{Å})$ |
|---------------|-----------------------|-------------------|-----------------------------------|
| AlSb | Zinc-blende | $F\bar{4}3m(T_d)$ | 6.135 |
| GaSb | Zinc-blende | $F\bar{4}3m(T_d)$ | 6.096 |

La structure blende est d'une compacité maximale de 34%, d'une coordination tétraédrique de 4-4, d'une groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (notation internationale d'Herman-Mauguin) de -4 : pour ses invariance par rotation de $2\pi/4$ suivie d'une inversion ($\times 3$ axes $\langle 001 \rangle$) ; 3 : pour celles par rotation de $2\pi/3$ ($\times 4$ axes $\langle 111 \rangle$) ; m : pour celles par réflexion ($\times 6$ plans $\{110\}$) .La notation de Schönflies lie à la structure zinc-blende est T_d pour Tétraèdre [30].

Pour en conclure sur la structure zinc-blende, elle apparait comme un empilement de bicouche anion-cation. La périodicité entre bicouche vaut la moitié du paramètre de maille appelée monocouche (MC).

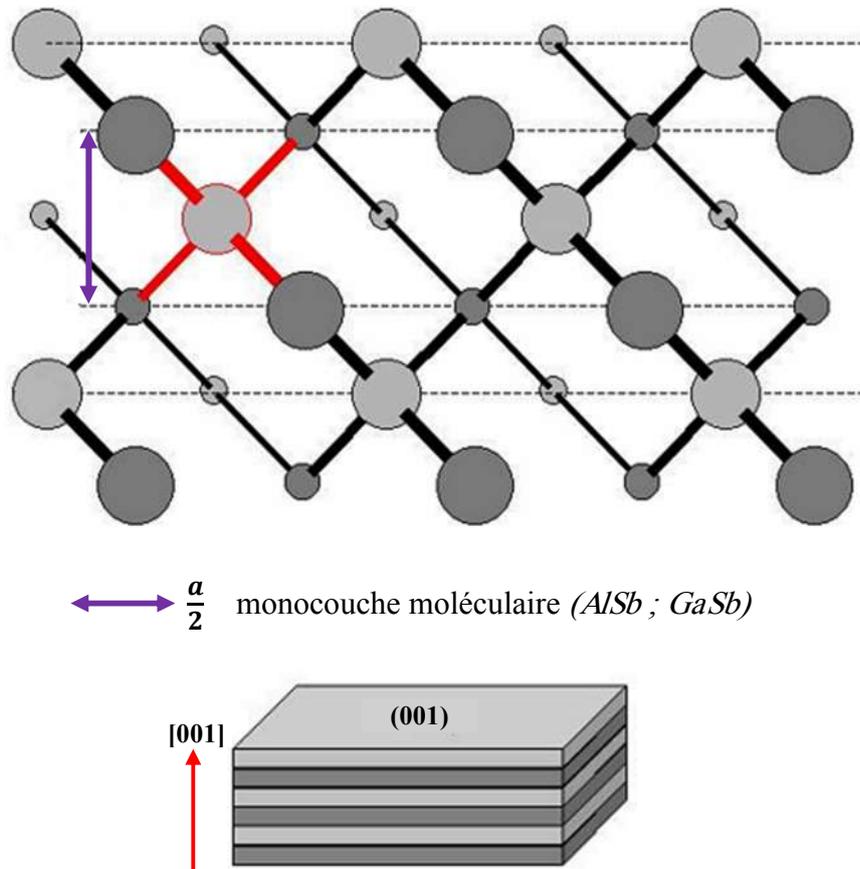


Figure I.3: Maille blende pour une surface orientée (001).

I.3.2. Structure de bande :

Lorsqu'on parle de la structure de bande de n'importe quel matériau, nous constatons que le terme « gap » est largement répandu en toute description de toute situation. Par définition le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolue de la bande de conduction et le maximum absolue de la bande de valence. Pour toutes les structures de bandes des semiconducteurs on distingue deux modèles fondamentaux de gap ; le premier est les semiconducteurs à gap direct où les majorités des alliages semi-conducteurs binaires III-V et tout en premier lieu l'antimoniure de gallium (*GaSb*) possèdent cette structure de bande [37] (figure I.4). En effet, dans une structure à gap direct, le maximum de la bande de valence (E_V) et le minimum de la bande de conduction (E_C) se trouvent au même point de la zone de Brillouin correspond au $k=0$ (points Γ). Par contre dans le deuxième modèle qui signifie les semiconducteurs à gap indirect, le minimum absolue de la bande de conduction (E_C) et le maximum absolue de la bande de valence (E_V) sont situées en des points différents de l'espace des \mathbf{k} . Certaine alliages semi-conducteurs binaires III-V, notamment l'antimoniure d'aluminium (*AlSb*), sont propriétaire de cette structure de bande (figure I.4). Le tableau I.3 résume les énergies des bandes interdites et les

types des gaps de notre composées semiconducteurs binaires utilisée dans ce travail de mémoire (l'antimoniure de gallium (GaSb) ; l'antimoniure d'aluminium (AlSb)) :

Tableau I.3: Bandes interdites, masses effectives et types de gap des principaux composés des binaires antimoniures (Al ; Ga)-Sb à 300 °K

| Composé III-V | L'énergie de gap (E_g) | m_e^*/m_0 | Type de gap |
|---------------|----------------------------|-------------|-------------|
| AlSb | 1.616 | 0.12 | indirecte |
| GaSb | 0.727 | 0.047 | direct |

Les majorités des composées semiconducteurs binaire, et notamment les III-V qui ont une structure cristalline de blende du zinc, ont une structure de band similaire de l'antimoniure de gallium (GaSb) pour les structure ayant un gap direct, et similaire de l'antimoniure d'aluminium (AlSb) pour les structure ayant un gap indirect. C'est ce qu'on appelle les structures des bandes typiques de la famille semiconducteurs III-V avec quelques différences concernant les énergies des bande interdites et les énergies des bandes permis.

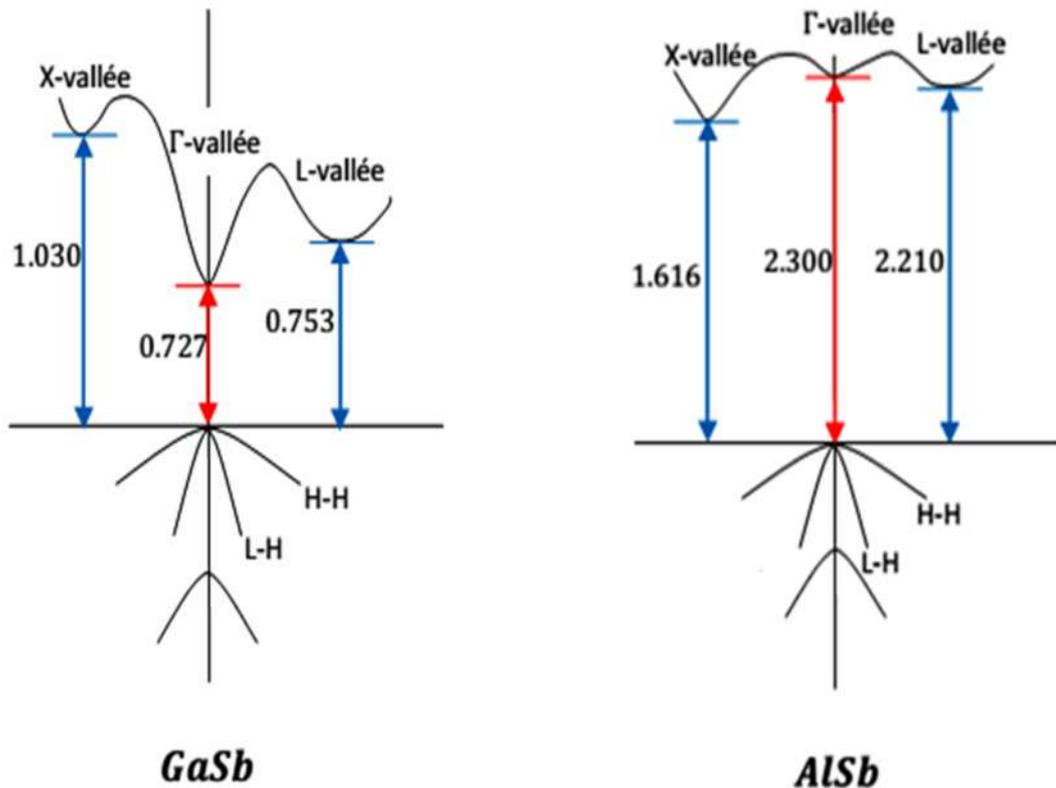


Figure I.4: structure de bande du semiconducteur, GaSb à l'gauche et AlSb à l'adroite, elles sont représentés schématiquement seulement près de Point de haute symétries

I.4. Nanostructure semiconductrices :

I.4.1. Le confinement quantique :

Dans un cristal, le confinement du mouvement des électrons (trous) doit être possible suivant au moins une des dimensions choisies de l'espace par la restriction du déplacement des porteurs de charge sur une distance L inférieure à leur longueur d'onde de De Broglie qui définit par :

$$L < \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e^*E}} < \frac{h}{\sqrt{2m_e^*kT}}$$

Où E est l'énergie de l'électron (trou) par rapport au bas de la bande de conduction (haut de celle de valence), supérieure à l'énergie thermique kT sinon la quantification est occultée par l'agitation thermique. λ est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nm.

I.4.2. Structure de base dimensionnalité :

La réduction de la dimensionnalité produite par le confinement quantique des électrons (trous) dans une couche mince de semiconducteur conduit à un changement radical dans leur comportement [38].

Ce principe peut être développé en réduisant encore la dimension de l'environnement de l'électron (trou) à partir d'un massif de trois dimensions à un puit quantique de deux dimensions et encore à un fil quantique unidimensionnel et éventuellement à un point quantique sans dimensions [38].

Dans ce contexte, bien sûr, la dimension se réfère aux nombres de degrés de liberté de l'impulsion d'électron ; en effet, dans un puit quantique l'électron est confiné dans une direction alors que le nombre de degrés de liberté se réduit à deux. Dans un fil quantique, l'électron est confiné dans deux directions, au lieu d'une direction dans un puit quantique, donc, par conséquent, les degrés de liberté sont réduits à un. Dans une boîte quantique, l'électron est confiné dans toutes les trois dimensions, donc le nombre de degrés de liberté devient zéro [43][44].

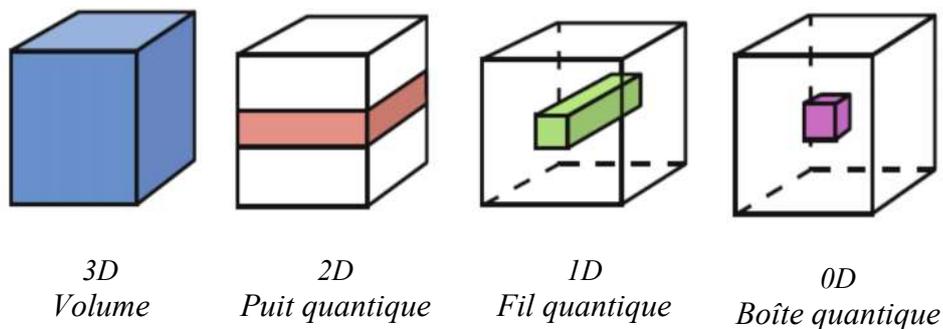


Figure I.5: Structures à base dimensionnalité, de gauche à droite: volume (massif), puit quantique, fil quantique, boîte quantique.

D'après le paragraphe précédent, si le nombre de degrés de liberté sont étiquetés par N_{DL} et le nombre de directions de confinement sont étiquetés par N_{DC} , alors il est clair que : $N_{DL} + N_{DC} = 3$

Pour tous les systèmes à l'état solide, le tableau I.3 illustre les trois probabilités de confinement possible.

Tableau I.4: Le nombre de degrés de liberté N_{DL} et le nombre de direction de confinement N_{DC} pour le mouvement des électrons dans quatre systèmes à l'état solide [38][40].

| Systeme | N_{DL} | N_{DC} |
|-----------------|----------|----------|
| Volume | 3 | 0 |
| Puit quantique | 2 | 1 |
| Fil quantique | 1 | 2 |
| Boite quantique | 0 | 3 |

Parmi les caractéristiques des Structure de base dimensionnalité par rapport aux massifs au niveau de la structure électronique est la quantification des niveaux [41], c'est à dire, il y'a un passage de l'électron libre ou presque libre au domaine de l'électron lié (figure I.5).

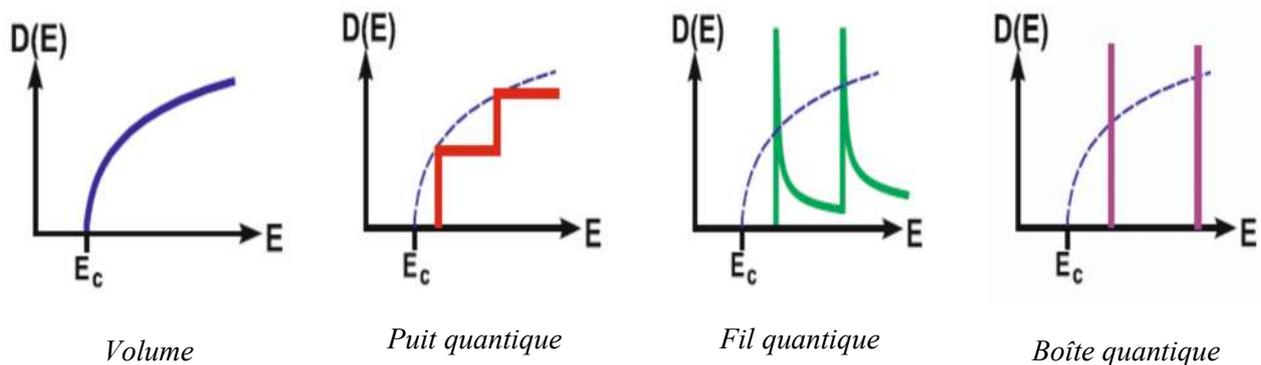


Figure I.6: diagramme énergétique de confinement, de gauche à droite: volume (massif), puit quantique, fil quantique, boite quantique.

I.4.3. L'hétérojonction :

On parle de l'hétérojonction lorsque deux tels matériaux sont placés adjacents l'un à l'autre. Dans ce processus il faut prendre en compte une condition principale que les bandes interdites du deux semiconducteurs participants sont en générale différentes [42] (figure I.7).

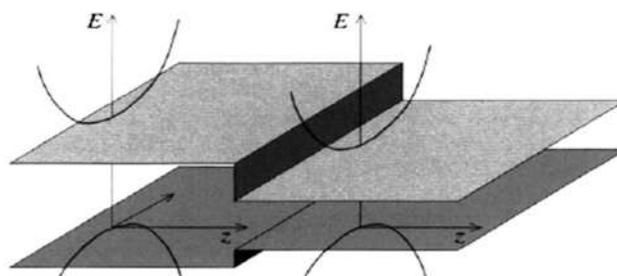


Figure I.7: Deux semiconducteurs dissemblables avec des bandes interdites différentes jointes pour former une hétérojonction.

La discontinuité soit dans la bande de conduction ou la bande de valence peut être représenté par un terme de potentiel constant [42][43] (figure I.8).

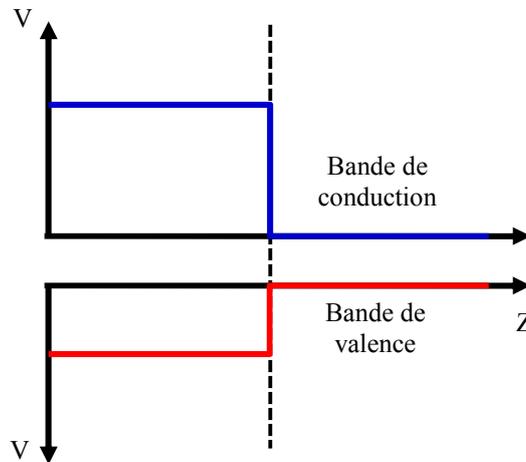


Figure I.8: formation de potentiel unidimensionnel $V(Z)$ dans la bande de valence et la bande de conduction pour une hétérojonction entre deux matériaux différents

I.4.4. L'hétérostructure :

Les hétérostructures sont formées à partir de deux ou plusieurs hétérojonctions, c'est-à-dire, elles sont constituées par l'alternance successive de deux ou plusieurs couches des semi-conducteurs différentes [43].

Pour réaliser ces dispositifs, il faut bien adapter le choix des matériaux répondant à nos besoins. Les principaux paramètres pilotant pour la réalisation d'une bonne hétérostructure sont les suivantes:

- Les matériaux entre dans la construction de ces hétérostructures possède les mêmes structures cristallines
- Les paramètres de maille des couches successives utilisées dans ce processus sont accordés de sorte à limité les contraintes, donc les défauts soit minimisés le maximum.
- Les énergies des bandes interdites des matériaux constitutifs sont suffisamment différentes et que leurs affinités électroniques sont également différentes.

Ces conditions doivent être bien vérifiées pour que les hétérostructures soient réalisées. La figure I.8 reporte les énergies de bandes interdites en fonction des paramètres de maille pour quelques-uns des systèmes cubiques de trois grandes familles de semiconducteur : II-VI, III-V et IV-IV. Cette figure nous permet de voir la majorité des combinaisons possibles.

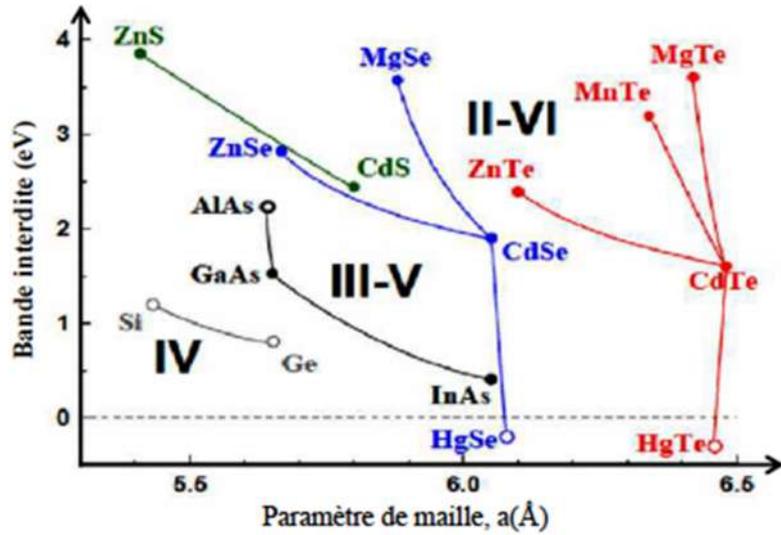


Figure I.9: Energie de bande interdite à 4K en fonction du paramètre de maille, pour différents semiconducteurs IV, III-V, II-VI (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux)

Dans une hétérostructure la répartition de la bande interdite a une caractéristique importante de manière que lorsqu' on met en contact deux semiconducteurs, les alignements relatifs des extrema des bandes de valence et des bandes de conduction vont jouer un rôle déterminant pour les propriétés électroniques du système considéré. Le choix des matériaux d'un dispositif prend énormément en compte la nature de l'alignement de bande d'énergie de ces constituants. Van Del WALL et al. [44] présente une étude concernant l'alignement relatif de bande interdite d'une large famille des matériaux présentés sur la figure I.10.

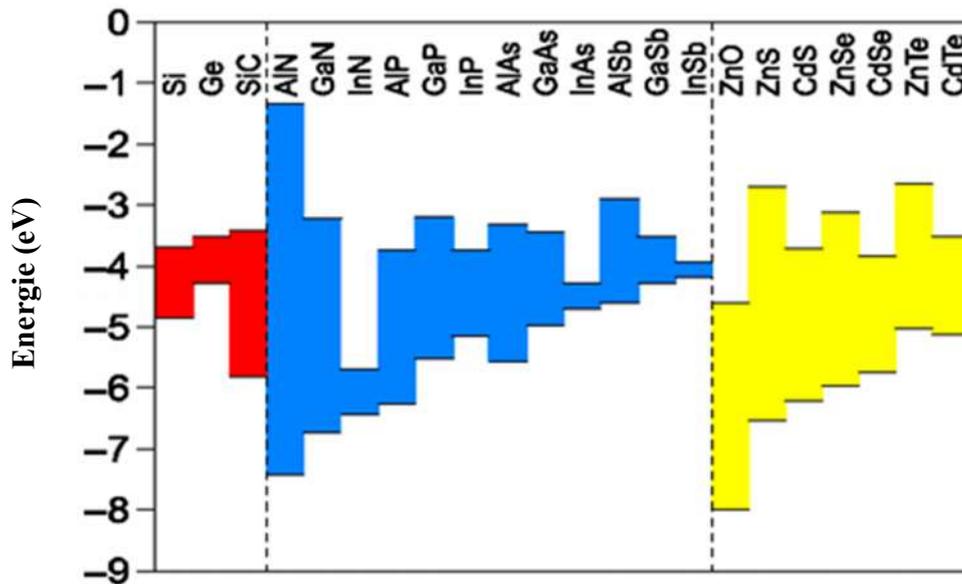


Figure I.10: Diagramme de structure de bande interdite pour une nombreuse variété de semi-conducteurs [49].

L'étude des hétérostructures et leur utilisation devient aujourd'hui un domaine plus courant surtout dans les applications technologique moderne. La partie de ce domaine qui concerne l'étude des alignements des bandes résultent des juxtapositions des constitutifs utilisés pour la fabrication des hétérosystèmes reste une branche très vaste et presque inconnue, pourtant elle est fondamentale pour sélectionner les propriétés, leur détermination expérimentale peut s'avérer difficile, et donc les connaissances exactes de ces alignements demeurent incomplètes. Il existe aussi plusieurs travaux théoriques qui estiment les valeurs du décalage de bandes, grandeur typiquement choisie pour exprimer l'alignement des bandes entre semiconducteurs [44][45], comme illustré dans la figure I.10. D'après cette figure (figure I.10), les alignements de bandes entre semiconducteurs peuvent être regroupés en trois familles, qui couvrent tous les cas de figure possibles qui sont résumés dans la figure I.11.

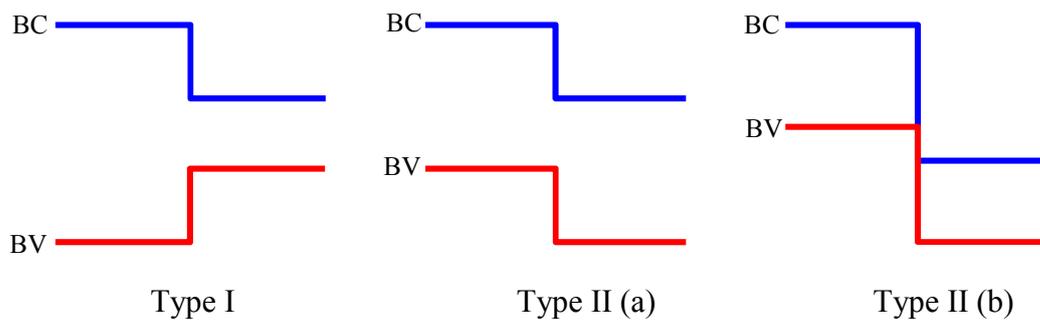


Figure I.11: Les différents alignements des bandes entre semiconducteurs.

Un autre type d'alignement est très important nous ne sommes pas venus le mentionné précédemment, apparaîtra lorsqu'on met en contact deux matériaux de gap différent répondant à tous les conditions précités pour formés une hétérojonction (respectivement hétérostructure) et l'un de ces matériaux possède une structure de bande inversée (l'exemple de HgTe).

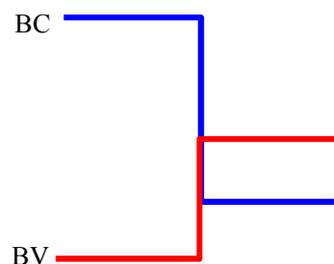


Figure I.12: Alignement des bandes entre semiconducteurs de type III

I.4.5. Hétérostructure à puit quantique

Lorsqu'on prend en sandwich une couche mince d'un semiconducteur entre deux même couches mince d'un autre semiconducteur pour constituer une hétérostructure (double hétérojonctions), quelle que soit leur type d'alignement, on observe l'apparence d'un puit quantique et des barrières de potentiels lors de la structure. Les électrons sont confinés dans le matériau de la bande de conduction de petite énergie où les trous sont confinés dans le matériau de la bande de valence de grande énergie. Suivant la direction de croissance, le déplacement des électrons (trous) vont être discret alors qu'ils gardent leur mouvement libre dans les autres directions.

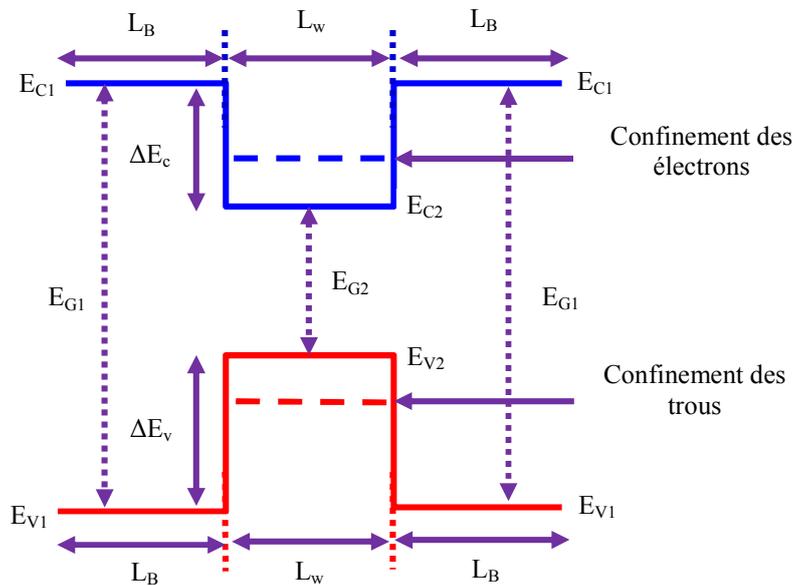


Figure I.13: Diagramme de bandes d'énergie d'une hétérostructure à simple puit quantique.

D'après qui précède, il est clair de noter que :

- Les largeurs des puits quantiques sont les épaisseurs des matériaux où les porteurs des charges sont confinés selon la direction de croissance.
- Les profondeurs des puits quantiques (les hauteurs des barrières des potentiels) sont données par la différence entre les énergies des bandes de conduction ΔE_C pour les électrons et la différence entre les énergies des bandes de valence ΔE_V pour les trous.
- Les énergies des bandes de conduction et de valence des matériaux où le confinement des porteurs des charges existe sont maintenant quantifiées c'est-à-dire seules certaines valeurs d'énergies sont maintenant accessibles, elles forment un spectre discontinu.
- Ces énergies quantifiées sont appelées énergies de confinement. Elles dépendent de plusieurs paramètres : la hauteur de la barrière de potentiel (la profondeur du puit quantique) et la largeur du puits : $\Delta E_C/L_W$ et $\Delta E_V/L_W$etc

Selon la nature d'alignements entre les bandes on distingue des types de puits quantiques différents, ils se classifient dans trois familles principales :

I.4.5.1. Hétérostructure à puit quantique de type I :

Un puit quantique de type I correspond au cas où deux mêmes semiconducteurs à grand gap sont mis en contact avec l'intermédiaire d'un autre semiconducteur à petit gap, et dont les extrema des bandes des conductions et des bandes des valences sont situés dans la même couche (même semiconducteur). Les porteurs des charges (électrons et trous) sont confinés dans le matériau de petit gap qui forme le puit quantique enchâssé par le matériau de plus grand gap qui forme les barrières de potentiel, par conséquent les électrons et les trous sont piégés dans le même matériau, leurs recombinaisons seront importantes et la répartition des différences de bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction dépend de la nature des deux différents matériaux considérés [46][47][48][49].

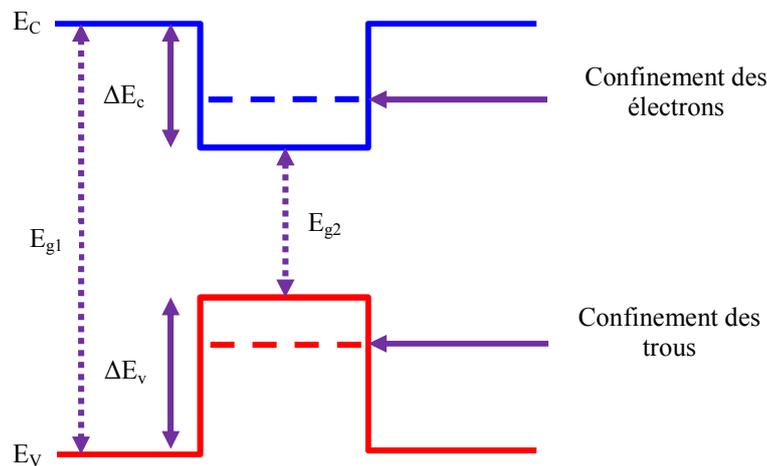


Figure I.14: hétérostructure à simple puit quantique type I.

I.4.5.2. Hétérostructure à puit quantique de type II :

Contrairement au cas précédent, dans un puit quantique de type II, le maximum des bandes de valences et le minimum des bandes de conduction des semiconducteurs utilisés ne se trouvent pas dans la même couche (même semiconducteur), mais sont spécialement séparés, de sorte que le premier semiconducteur joue le rôle de puits quantique pour les électrons et de barrière de potentiel pour les trous où le deuxième semiconducteur joue le rôle de puits quantique pour les trous et de barrière de potentiel pour les électrons; Cela donne une hétérostructure dans laquelle les électrons et les trous ont tendance à ne pas se retrouver dans le même matériau, leurs recombinaisons seront beaucoup moins probables [46][47][48][49]. Les bandes d'énergie interdite de chaque semiconducteur soient bien connues, la façon dont se répartit la différence de bande interdite reste un sujet très controversé. Les travaux les plus récents indiquent un décalage au niveau de la bande de valence de l'ordre de 1 eV [44].

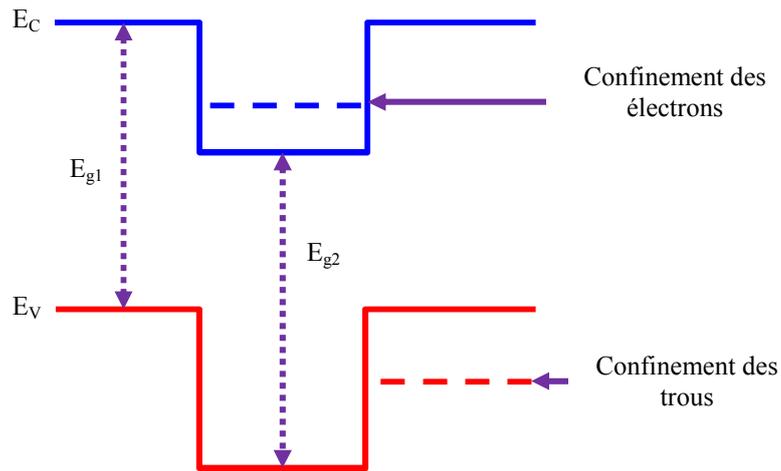


Figure I.15: hétérostructure à simple puit quantique type II.

I.4.5.3. Hétérostructure à puit quantique de type II décalé:

Il existe un autre modèle de puit quantique de type II, appelé puit quantique de type II décalé, c'est un cas spécial de puit quantique de type II, où les bandes interdites sont en chevauchement, c'est-à-dire la bande de conduction du premier semiconducteur a une énergie inférieure à celle de la bande de valence du deuxième semiconducteur. On dit qu'on a une structure à 'gap brisé'. Il en résulte une structure typique telle que celle de la figure I.16 où les électrons confinés dans le puits d'électrons du deuxième semiconducteur sont en face des trous confinés dans le puits de trous du premier semiconducteur [46][47][48][49]

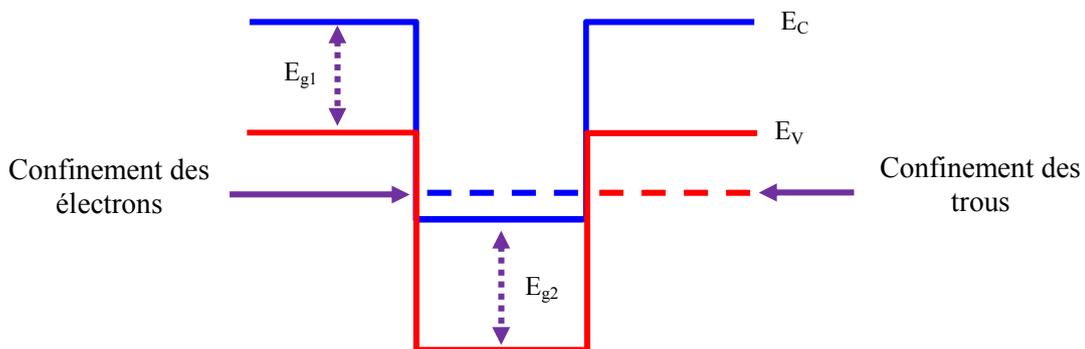


Figure I.16: hétérostructure à simple puit quantique type II décalé.

I.4.5.4. Hétérostructure à puit quantique de type III :

Un puit quantique de type III correspond au cas où un semiconducteur à plus petit gap est mis en contact avec un semiconducteur à grand gap, et dont les extrema des bandes de conceptions et des bandes de valences sont situés dans la même couche (même semiconducteur) avec l'un des semiconducteurs possède une structure de bande inversé [46][47][48] (l'exemple de HgTe). Les électrons et les trous sont confinés dans la même couche c'est-à-dire même puit quantique, un exemple de ce type est le CdTe/HgTe [50][51][52].

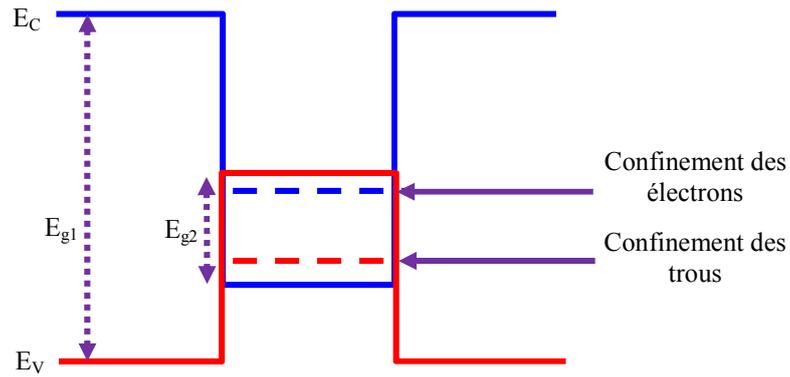


Figure I.17: hétérostructure à simple puit quantique type III

Ces hétérostructures soit de type I, II, ou III ne font intervenir qu'un seul puit quantique et deux barrières de potentiel. On les appelle les hétérostructures à simple puits quantique, chaque une forme l'entité unitaire de construction des hétérostructures à double et multiple puits quantiques, également de type I, II ou III. En conclusion, dans une hétérostructure à puits quantiques, si le nombre des puits quantique égale à n , le nombre de barrières de potentiels égale à $n+1$.

I.4.6. Hétérostructure à double puit quantique :

Dans une hétérostructure si le nombre des puits quantiques n égale à deux, par conséquent le nombre des barrières des potentiels égale à trois ici on parle d'une hétérostructure qu'on l'appelle hétérostructure à double puit quantique. Un nouveau caractère d'importance apparaitre au cours de ces hétérostructures, c'est la distance entre les deux puits quantique qu'on le nomme la largeur de la barrière de potentiel, la variation de cette largeur à des effets considérables sur la structure, nous les examinerons plus tard. Une autre caractéristique distingue cette structure, est la présence de deux modèles l'un est appelé structure à puit quantique symétrique et l'autre structure à puit quantique asymétrique, ceci revient aux largeurs des puits quantiques si elles identique ou non.

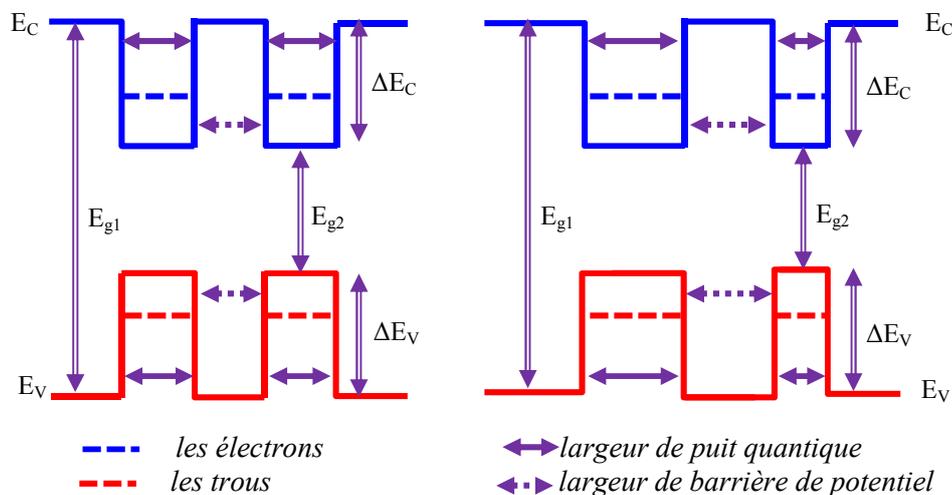


Figure I.18: hétérostructure à double puit quantique type I, à gauche symétrique et à droite asymétrique.

Il est à noter que nous avons choisi ce type de puit quantique (type I) dans les exemples à cause que notre étude appartient aux ces type d'hétérostructure et pour bien clarifier les idées et mieux comprendre. Dans tout ce qui suit les exemples seront par ce type d'hétérostructure.

Suivant le type de l'entité unitaire de construction (le type de puit quantique), on distingue trois types des hétérostructures à doubles puits quantiques, dont chaque une possède deux structures, symétrique et asymétrique. De ce fait, on a 6 (3x2) types ou bien modèles de ces hétérostructures (figure I.19).

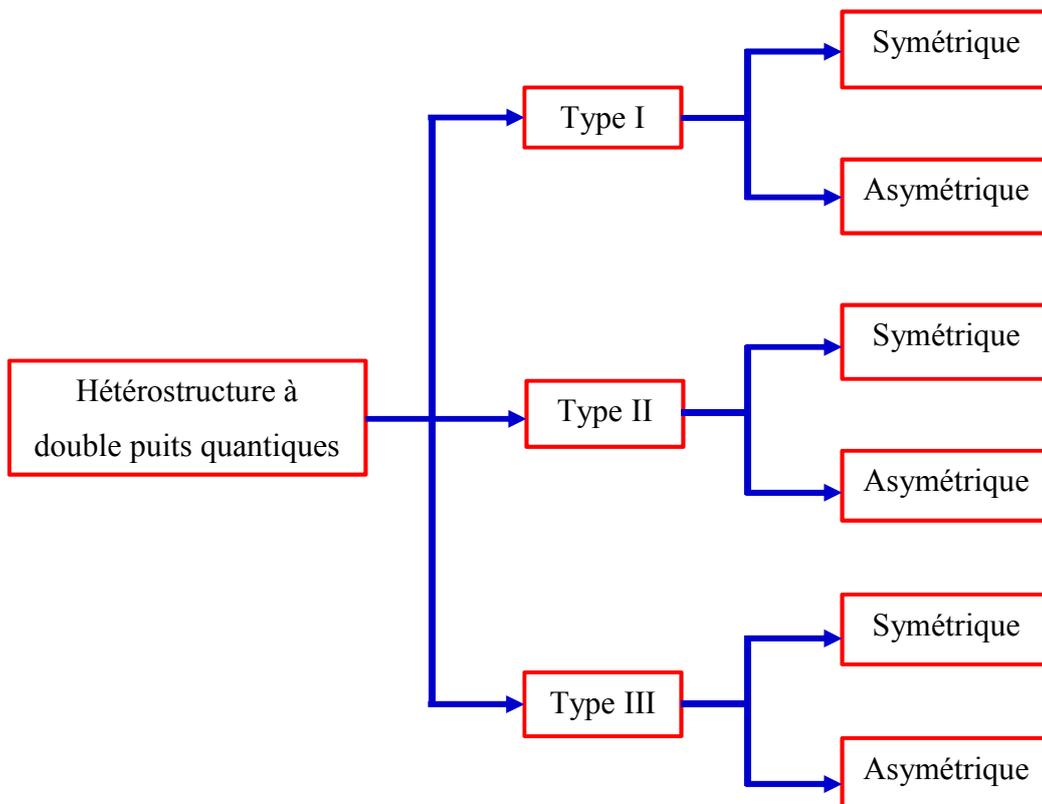


Figure I.19: Représentation schématique des différents types des hétérostructures à double puit quantique

I.4.7. Hétérostructure à multi puits quantiques :

Un système de n puits quantiques séparées par $n+1$ barrières de potentiels est appelée système à multi puits quantiques. Le comportement physique de ce type d'hétérostructure dépend des largeurs des barrières insérées entre les différents puits quantiques et aussi les largeurs de ces même puits influés sur les propriétés. Ici si les largeurs des puit quantique sont égales d'une part, et les largeurs des barrières de potentiels sont aussi égales d'autre part, on parle sur des structures à multi puit quantiques symétrique soit de type I, de type II ou bien de type III, sinon on a une structure a multi puits quantiques asymétrique également de type I, II, ou III.

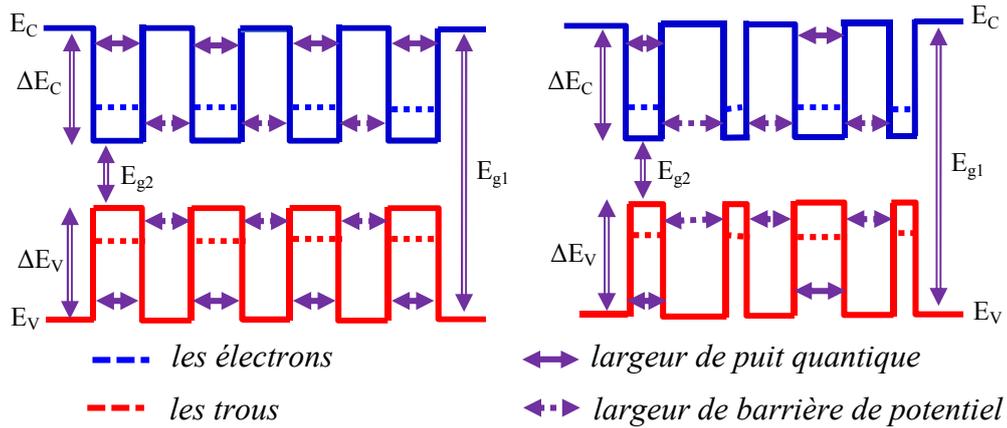


Figure I.20: hétérostructure à multi puit quantique type I, à gauche hétérostructure à multi puit quantique symétrique et à droite hétérostructure à multi puit quantique asymétrique.

Comme nous l'avons vu précédemment qu'une hétérostructure à double puits quantiques possède six types, également pour les hétérostructures à multi puit quantique qu'elle a aussi six types où modèles (figure I.21).

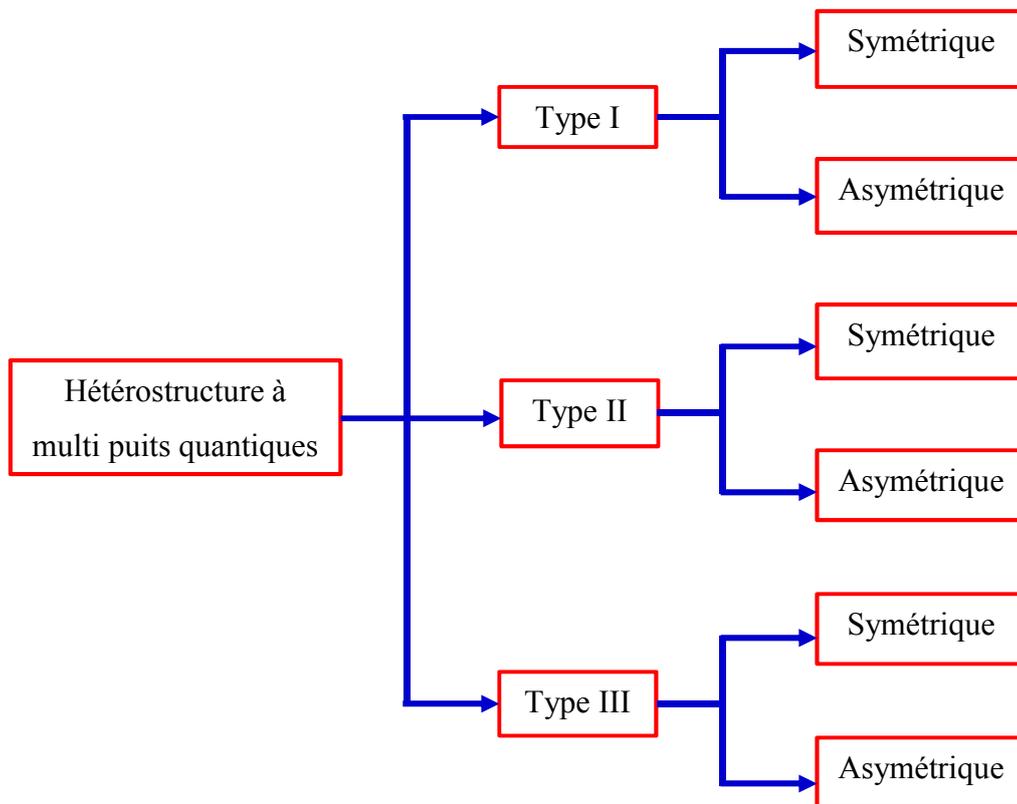


Figure I.21: Représentation schématique des différents types des hétérostructures à multi puit quantique

I.4.8. L'effet tunnel :

L'effet tunnel désigne la propriété que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour franchir cette barrière. C'est un effet purement quantique, qui ne peut pas s'expliquer par la mécanique classique. Pour une telle particule, la fonction d'onde, dont le carré du module représente la densité de probabilité de présence, ne s'annule pas au niveau de la barrière, mais s'atténue à l'intérieur de la barrière, pratiquement exponentiellement pour une barrière assez large. Si, à la sortie de la barrière de potentiel, la particule possède une probabilité de présence non nulle, elle peut traverser cette barrière. Cette probabilité dépend des états accessibles de part et d'autre de la barrière ainsi que de l'extension spatiale de la barrière.

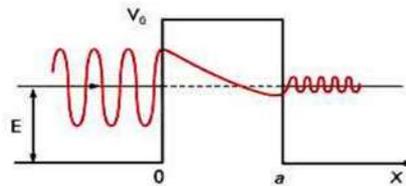


Figure I.22: Représentation schématique de l'effet tunnel.

I.4.9. L'effet tunnel résonnant :

L'effet tunnel résonnant apparaît lorsque l'énergie de la particule incidente est égale à l'énergie de l'un des états discrets du puits quantique. La probabilité de passage à travers chacune des barrières d'entrée ou de sortie seule est très faible mais la résonance avec le niveau du puits va piéger la particule quantique, ce piégeage va permettre à la particule de traverser l'ensemble. La transmittivité de la barrière peut approcher l'unité, même pour des barrières épaisses.

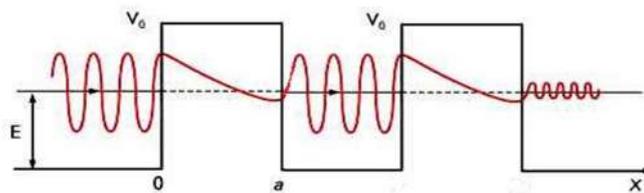


Figure I.23: Représentation schématique de l'effet tunnel résonnant.

I.4.10. Hétérostructure à multi puits quantiques non couplés :

Dans une structure à multi puits quantique (double puits quantiques respectivement) si les conditions suivantes sont vérifiées :

- Si les largeurs des puits quantiques sont supérieures à la longueur d'onde de De Broglie de l'électron (trou), de tel sorte que ces derniers sont complètement confinés dans les puits quantiques donc ses probabilités d'être presque nulle ou inexistante pour traversent les barrières de potentiels, par conséquent l'effet tunnel devient inobservable.

- Si la condition précédente n'existe pas c'est-à-dire les largeurs des puits quantiques devient petites, les porteurs ne sont pas complètement confinés dans les puits donc l'effet tunnel d'être possible a observé mais les largeurs des barrières des potentiels sont supérieures à la longueur d'onde de De Broglie (λ), les ondes qui franchi les barrières n'interagissent pas et disparaîtraient exponentiellement alors l'effet tunnel résonnant ne se produit pas.

Donc les puits quantiques sont totalement découplés, en d'autres termes, ils sont indépendants l'un des autres, ici on parle des structures à multi puits quantiques indépendants ou non couplés.

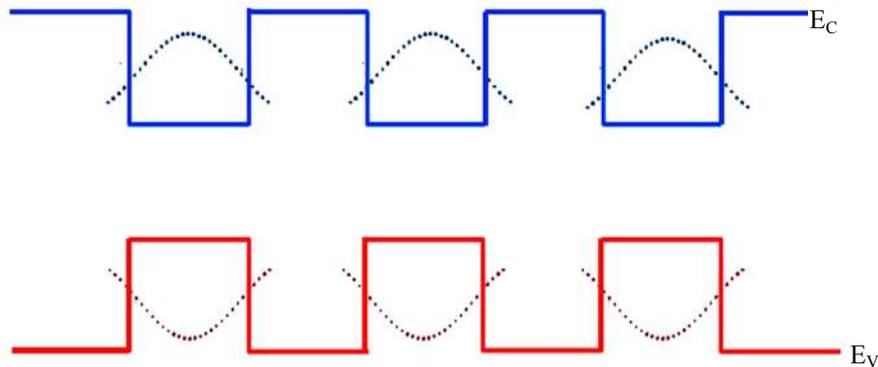


Figure I.24: hétérostructure à multi puit quantique type I découplé.

I.4.11. Hétérostructure à multi puits quantiques couplés :

Lorsqu'on parle d'une structure à multi puits quantiques couplés ou dépendante (double puits quantiques respectivement), il faut bien que les conditions suivantes sont vérifiées :

- Les largeurs des puits quantiques sont égales à la longueur d'onde de De Broglie des électrons (trous), de tel sorte qu'ils ne sont pas complètement confinés dans les puits quantiques donc ses probabilités pour traversent les barrières des potentiels devenir non nulle, par conséquent l'effet tunnel doit être possible à observer.
- Les largeurs des barrières de potentiels sont aussi inférieures à la longueur d'onde de De Broglie (λ) de tel sorte que l'effet tunnel résonnant s'existe, donc les ondes qui franchi les barrières interagissent entre eux.

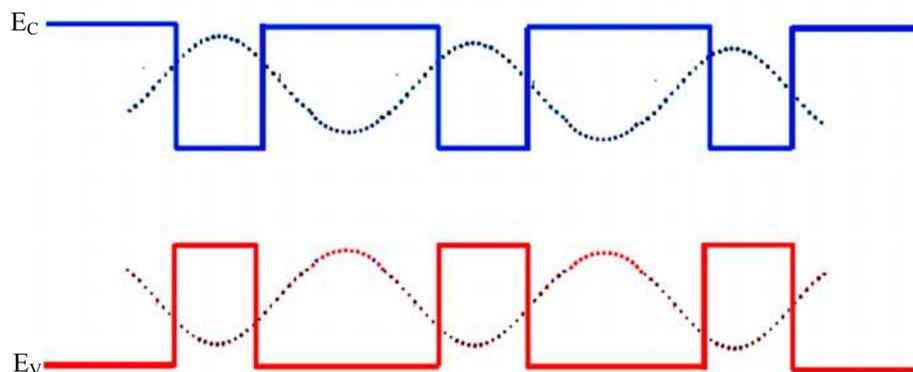


Figure I.25: hétérostructure à multi puit quantique type I couplé.

I.4.12. Superréseaux à puit quantique:

En physique des nanostructures semi-conductrices, un super réseau est un empilement périodique des couches ultraminces de l'ordre de plusieurs nanomètres où un couplage quantique doit être possible entre ces couches fines. Dans un autre sens un superréseau est une structure de multi-puits quantiques couplés.

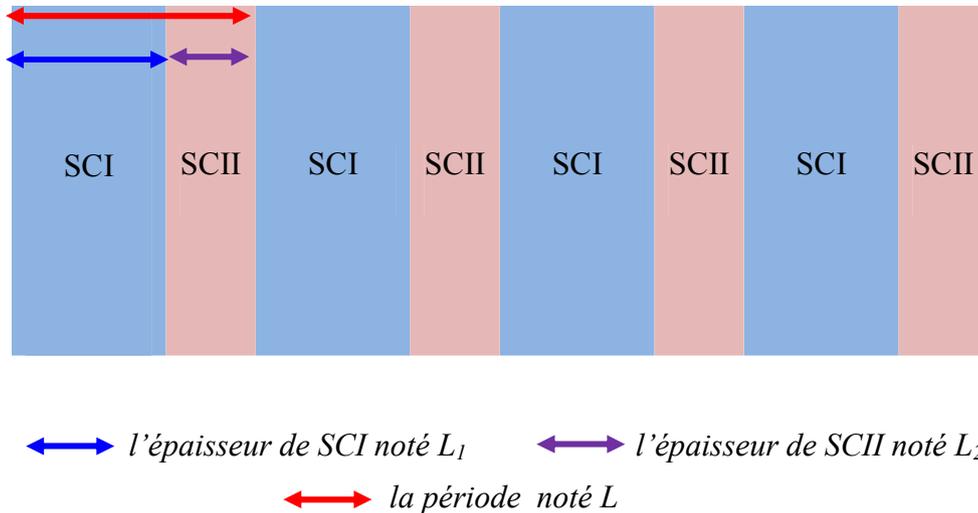


Figure I.26: Alternance successif de deux couches ultraminces des semiconducteurs différents forment entre eux un superréseau, « L » est la période d'un superréseau.

L'idée est que si les différentes couches sont suffisamment minces, les porteurs des charges (trous et électrons) ont alors accès à un continuum énergétique selon des « mini-bandes » contrairement à ce qui se passe dans un puits quantique où ils accèdent à des niveaux énergétiques discrets.

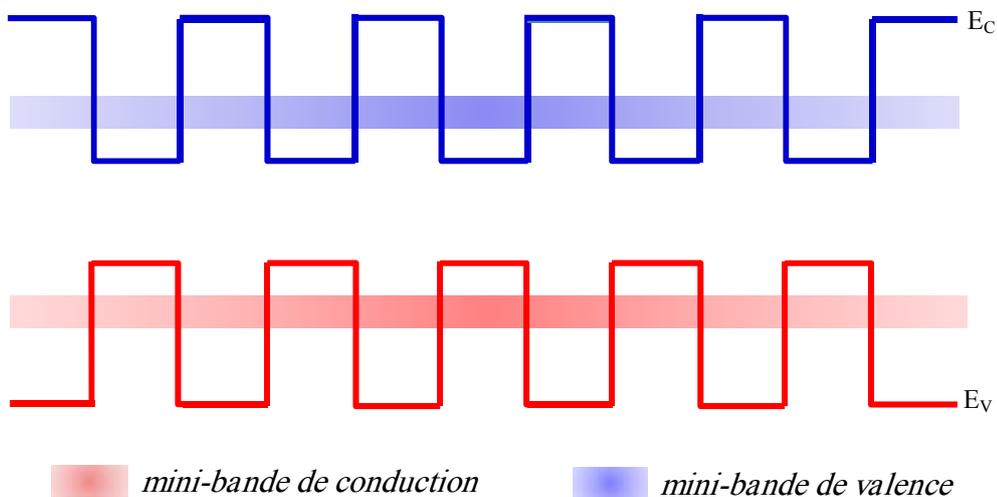


Figure I.27: Configuration d'un superréseau à multi puits quantiques

Afin d'obtenir un super réseau, il faut que nous devons bien vérifier les conditions suivantes :

- Les largeurs de tous les puits quantiques au cours de la structure sont égales et aussi sont inférieurs à la longueur d'onde de De Broglie dont l'effet tunnel soit vitrifié.
- Les largeurs de tous les barrières des potentiels sont également égales et aussi de l'ordre de la longueur d'onde de De Broglie de tel sorte que l'effet tunnel résonant devient existant.
- La somme de chaque deux largeurs successive, la largeur d'un puit quantique d'une part, plus la largeur d'une barrière de potentiel d'autre part, sont égales deux à deux au long de la structure ce qu'on appelle la périodicité du super réseau c'est une condition qu'il faut bien vérifier c'est-à-dire : $L_{W1} + L_{B1} = L_{W2} + L_{B2} = \dots = L_{Wn} + L_{Bn} = L$ où L : est la période du superréseau.

Le Superréseau est donc le résultat d'une succession périodique de puits quantiques fortement couplés qui se traduit par une "quasi-structure de bande équivalente" formée par les niveaux quantiques des particules chargées (électrons et trous) confinées dans les puits en forte couplage entre eux ce qui se traduit par leur élargissement en "mini-bandes". Les mini-bandes d'un super réseau sont l'analogie des bandes d'énergies dans les solides, qui se forment sous l'effet d'une variation périodique de potentiel due à l'alternance de matériaux, au même titre que les bandes d'énergies qui se forment à cause de l'espacement périodique des potentiels des atomes dans un cristal. [53]

Les énergies de ces mini bandes de conduction et de valence sont dépendantes de l'épaisseur des constituants des couches utilisées (les largeurs des puits L_W et les largeurs de barrières L_B) donc de la périodicité du super réseau et aussi dépendantes des hauteurs des barrières des potentiels également les profondeurs des puits quantiques qui sont ΔE_C et ΔE_V .

I.4.12.1. L'effet Stark :

En physique atomique, l'effet Stark (du nom de son découvreur Johannes Stark) est la modification des états électroniques sous l'action d'un champ électrique qui se traduit par l'éclatement et le décalage de raies spectrales en plusieurs composantes. En physique des nanostructures semi-conductrices le principe est toujours le même de sens que lorsqu'un superréseau de puits quantiques est soumis à un champ électrique, leur symétrie va se briser car le champ va induit un potentiel variant linéairement et par conséquent les états d'énergie des puits quantique va changer et les fonctions d'ondes également [54] par ailleurs il est bien noté que l'effet Stark lève la dégénérescence des bandes énergétiques, spécialement celles des bandes de valences (dégénérescence de Kramers) [55].

Lors de l'utilisation des dispositifs à système de base dimensionnalité et notamment des systèmes de structure à puits quantiques, on a déjà appliqué une tension électrique pour que ces dispositifs fonctionnent et donc l'effet Stark devient incontournable dans la plupart des applications électroniques. Il a été largement étudié et considéré comme la base des nombreux dispositifs et des modulatrices optoélectroniques.

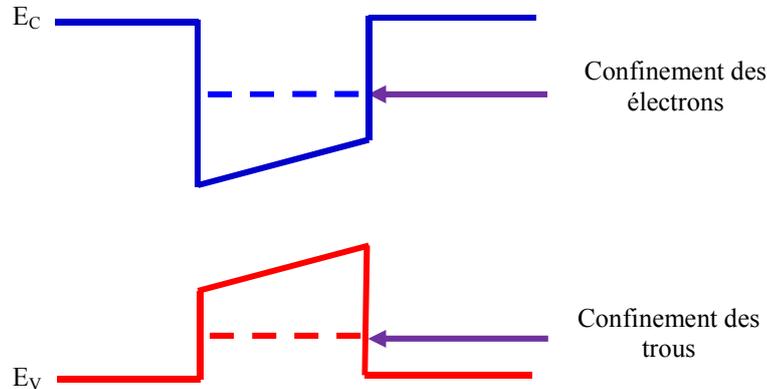


Figure I.28: Décalage de Stark

I.4.13. Les applications des hétérostructures à puit quantique :

Les recherches menées au cours des dernières années dans le domaine des nanostructures semiconductrices atteignent des avancées et des progrès significatifs à la fois sur les hétérostructures à puit quantique et sur les performances de leurs constituants utilisés. Les superréseaux à puit quantique et par ses nombreuses propriétés qu'ils fournissent offrent un intérêt très particulier et donnent des résultats plus prometteurs.

Les systèmes de base dimensionnalité et en spécifiant les hétérostructures à puit quantique ont de nombreuses applications en optoélectronique et bien sûr en électronique, on peut ajuster l'énergie de la transition optique entre les états quantifiés de valence et de conduction par le choix de l'épaisseur du puit quantique. Par ailleurs il est ainsi possible de réaliser des lasers avec un meilleur rendement de conversion (énergie électrique / énergie lumineuse) que celui des lasers à semiconducteurs massifs. Nous allons citer brièvement quelques applications :

I.4.13.1. Les diodes Emettrices de Lumière LED :

Des applications très fréquentes des hétérostructures à puit quantique ont des conséquences très importantes sur les propriétés optoélectroniques surtout dans les récepteurs (photo-détecteurs) et en particulier les diodes électroluminescentes (Diodes Emettrices de Lumière DEL, en anglais : Light-Emitting Diode, LED), ces dispositifs optoélectroniques capables d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont parcourus par un courant électrique. Les hétérostructures à puit quantique permettent de minimiser la densité de courant de seuil d'émission et de maximaliser le rendement et le gain optiques. C'est pour ces raisons que ces systèmes à base dimensionnalités sont très recherchés pour fabriquer des émetteurs de lumière LED et surtout LASER.

I.4.13.2. Les lasers à cascade quantique :

Les hétérostructures à puit quantique sont également utilisées pour fabriquer des structures laser particulières basées sur des transitions intra-bandes. Et tous en premier lieu les Laser à Cascade Quantique (QCL pour Quantum Cascade Laser) qui sont formés à partir d'une succession de puits quantiques conçus sous forme de superréseau, Contrairement aux autres lasers à semi-conducteur, ces types sont des laser à semi-conducteur, pouvant émettre de l'infra-rouge moyen à l'infra-rouge lointain où l'émission de photons est obtenue par un processus de recombinaisons entre les états fondamentaux et excités de la même bande et dans le même puits quantique.

Les applications des hétérostructures à puit quantique jouent un rôle très important dans plusieurs domaines, spatial, militaire et civil, ce qui lui fait bénéficier la confiance des scientifiques et des chercheurs et de les rendre de briller plus, celles-ci montre ses importances et maintenir leurs prestiges. Le développement des domaines d'utilisations et le passage au marché à plus grande échelle devient aujourd'hui très prospérés.

I.5. Conclusion :

L'intérêt des structures artificielles de basse dimension pour la nanotechnologie a suscité un réel enthousiasme, tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental. L'origine physique de cette supériorité est principalement liée à une augmentation de la densité d'état lorsque les porteurs de charge sont de plus en plus confinés. De plus, dans une structure de basse dimension, les degrés de liberté pour moduler les propriétés électronique et optique, sont plus importantes que dans une structure à 3D.

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'expliquer les points essentiels sur les propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs III-V et on particulier les composés binaire AlSb et GaSb, et également nous avons étalé les bases théoriques indispensables à la compréhension des hétérostructures à puit quantique, et notamment les superréseaux à puit quantique.

Les hétérostructures à puit quantique, spécialement les super réseaux à puit quantique, forment une famille extrêmement riche. Il est très important d'étudier cette variété d'hétérostructures à puits quantiques qu'elle est très différente par leur géométrie et par leur conception. Les superréseaux ont pour objectif de contrôler le confinement quantique des porteurs de charges (électrons et trous) par le contrôle des épaisseurs des couches participantes et leur composition, et donc le contrôle de la périodicité du superréseau. Par ces billets, on a déjà contrôlé les propriétés de ces hétérostructures, et par conséquent, le contrôle des paramètres d'optimisation du fonctionnement des composants électroniques et optoélectroniques, dans lesquelles ces hétérostructures jouent le rôle des zones actives. Cette richesse qui n'existe pas dans les matériaux massifs a permis d'obtenir des nanosystèmes à des propriétés de haute performance.

En résumé:

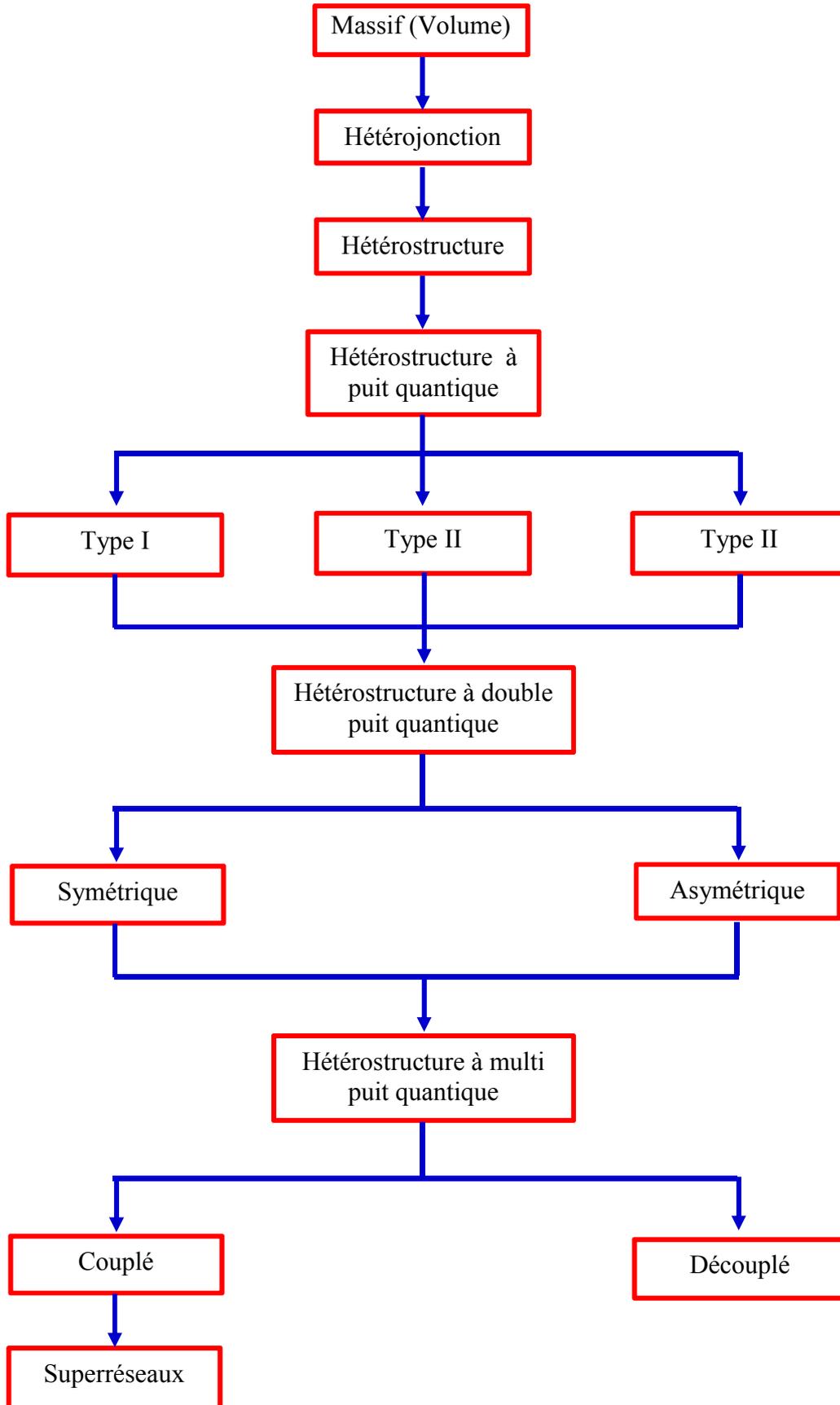


Figure I.29: Schéma représente le résumé de différents hétérostructures à puit quantique à partir des massifs jusqu'à les superréseaux à puit quantique.

CHAPITRE II :
METHODES DE CALCULS

II.1. Introduction:

L'un des problèmes fondamentaux de la physique et la chimie est la description de la structure et la dynamique des systèmes à plusieurs électrons. Dans le but de résoudre de ces problèmes physiques pour lesquels la théorie est déjà existé, la physique numérique (ou parfois physique informatique) bénéficie un nouveau voie de recherche qui a déjà fait ses preuves en science des matériaux en outre elle désigne l'exécution d'un programme informatique sur un ordinateur ou réseau en vue de simuler un phénomène physique réel et complexe c'est l'étude et l'implémentation d'algorithmes numériques. Elle est souvent considérée comme une sous-discipline de la physique théorique mais certains la considèrent comme une branche intermédiaire entre la physique théorique et la physique expérimentale.

En général, les physiciens définissent un système et son évolution grâce à des formules mathématiques précises. Il arrive souvent que la solution des équations basées sur les principes de la physique fondamentale ne soit pas adaptée à la description du système. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de la mécanique quantique, où seulement une poignée de modèles simples possèdent des solutions analytiques complètes. Dans les cas où les systèmes ont seulement des solutions numériques, des calculs numériques sont employés.

La physique de la matière condensée a pour objectif d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [56]. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, à cause du nombre très élevé des interactions, la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile voire impossible. Pour cela on fait appel à la simulation numérique, dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. L'étude des propriétés des matériaux par l'intermédiaire de la simulation numérique nécessite l'utilisation des méthodes de calculs capables de sonder la matière à l'échelle atomique. Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées. Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des FP-LMTO seront décrits.

II.2. L'équation de Schrödinger :

Tout solide se compose d'un très grand nombre de particules en interaction, c'est une collection de particules lourdes chargées positivement (noyaux) et de particules légères chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction. C'est un problème à plusieurs corps. Dans les solides cristallins les noyaux des atomes se disposent aux nœuds du réseau cristallin qui possède une périodicité spatiale. Les propriétés de ces systèmes sont gouvernées par celles des électrons qui baignent dans un potentiel périodique créé par les ions. Selon la mécanique quantique, tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps [57] en fait l'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique. Elle décrit l'évolution spatiale et temporelle d'une particule massive non relativiste, et remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Cette équation est un postulat de la mécanique quantique : elle ne se démontre pas.

Désignons les coordonnées des électrons par r_1, r_2, \dots et par R_1, R_2, \dots celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

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

où E et Ψ sont respectivement l'énergie totale (sa valeur propre) et la fonction d'onde totale du système. La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent :

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

r_i représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux. H est l'hamiltonien total du système qui tient compte de toutes les formes d'énergies mises en jeu dans le système :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.3})$$

\hat{T}_n est l'énergie cinétique des noyaux ; Dans la suite M_α signifie la masse de noyaux α et $\hbar = h/2\pi$ où h est la constante de Planck $h = 6.62 \times 10^{-34}$; Δ_α est l'opérateur de Laplace pour le α -ième noyau :

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \text{ avec } \Delta_{\alpha} = \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{\alpha}^2} \quad (\text{II.4})$$

\hat{T}_e est l'énergie cinétique des électrons ; Dans la suite m_i signifie la masse de l'électron i et $\hbar = h/2\pi$ où h est la constant de Planck $h = 6.62 \times 10^{-34}$; Δ_i est l'opérateur de Laplace pour le i -ième électron :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \right) \text{ avec } \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II.5})$$

\hat{V}_{nn} est l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux ; $Z_{\alpha}Z_{\beta}$ sont les charge des noyaux α et β ; ϵ_0 est la permittivité du vide ; e c'est la charge d'un proton 1.6×10^{-19} C :

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

\hat{V}_{ne} est l'énergie d'interaction des noyaux avec les électrons :

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

\hat{V}_{ee} est l'énergie d'interaction des électrons deux par deux :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad (\text{II.8})$$

Sous l'effet d'un champ extérieur, l'énergie de tous les particules de système donné par :

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

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

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (\text{II.10})$$

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le

constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, Les valeurs propres de l'équation (II.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [57] "tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation aussi précises que possible".

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [58] ou adiabatique est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (le rapport entre la masse d'un nucléon et la masse d'un électron est près de 1836), donc leur inertie est plus grande. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, et pour ces derniers les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou ils sont aux repos. Dans ce cas les coordonnées \vec{R} des noyaux apparaissent comme des paramètres notés \vec{R}_0 , et compte tenu de cette hypothèse qui réduit le nombre de variables, l'équation de Schrödinger devient plus simple que l'équation (II.1). En effet, si les noyaux sont aux repos, leur énergie cinétique s'annule ($T_n = 0$), et l'énergie potentielle d'interaction des noyaux V_{nn} devient une certaine constante. L'hamiltonien du cristal peut alors être scindé en une partie électronique et une partie nucléaire, De ce fait, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons et d'écrire la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire $\chi(\vec{R})$ et l'autre électronique $\psi_e(\vec{r}, \vec{R})$

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

La position des noyaux devient alors un paramètre et pour un choix convenable de l'origine d'énergie potentielle on peut annuler V_{nn} . L'hamiltonien du système réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.12})$$

Le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes. L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.13})$$

Où $\psi_e = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_0) = \psi_e(\vec{r})$ représentent la fonction d'onde des électrons, et E_e leurs énergies. ψ_e et E_e ne dépendent que paramétriquement des coordonnées des noyaux \vec{R}_0 . L'équation (II.14) décrit le système des électrons plongés dans un champ externe des noyaux aux repos V_{ne} . Dans la suite, on pose : $H_e = H$, $T_e = T$, $E_e = E$ et $\Psi_e = \Psi$. L'hamiltonien et l'équation de Schrödinger auront donc les forme suivantes :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{II.14})$$

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.15})$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires. Les approximations que nous allons maintenant présenter concernent la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

II.4. L'approximations de Hartree:

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

En 1928, Hartree [59] fut le premier à proposer une méthode où il suppose qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants. Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion du champ self-consistent. Dans ce dernier, le mouvement d'un électron donné dépend du mouvement de tous les autres électrons, tout en influant à son tour sur leur mouvement ; donc ces mouvements sont self-consistent. Dès lors, on peut faire usage d'une grandeur Ω_i représentant l'énergie de l'électron i dans le champ produit par tous les autres électrons. Compte tenu de son influence sur le mouvement de ces électrons, le champ Ω_i est appelé champ self-consistent. Nous pourrions mettre l'hamiltonien H_e sous la forme :

$$H_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i \left(\sum_{i,a} U_{ia} \right) = \sum_i H_i \quad (\text{II.16})$$

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

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II.17})$$

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

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \psi_i(r_i) \text{ et } E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.18})$$

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.19})$$

Donc, la mise en œuvre de la notion du champ self-consistent permet de réduire le système d'équation décrivant les électrons à un système d'équations se rapportant à un seul électron et de considérer les électrons comme des particules indépendantes. La forme sous laquelle se trouve $\Omega_i(r_i)$ est donnée par l'équation de Hartree :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(r) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \psi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.20})$$

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} d\tau_j \quad (\text{II.21})$$

Le sens physique de cette dernière équation est le suivant ($e^2 |\psi_j(r_j)|^2$) représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnée r_j ; le produit ($e^2 |\psi_j(r_j)|^2$) $d\tau_j$ est l'élément de la charge électrique qui détermine le potentiel au point r_i . En intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron i avec l'électron j « diffus dans l'espace ».

II.5. L'approximations de Hartree-Fock:

En 1930, Fock [60] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II.21) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde monoélectroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, il est donné par :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.22})$$

où N est le nombre d'électrons et $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde. L'expression définissant l'énergie E_i est donnée par l'équation de Hartree-Fock :

$$E_i = \int \psi_e(r_1, r_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \right] \psi_e dr_i + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \psi_e^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_e(r_1, r_2, \dots) dr_i \quad (\text{II.23})$$

L'approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides, reste difficile. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation : c'est ce qu'on appelle l'interaction de configurations. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement coûteuse car le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre des électrons. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Ces limitations ont été contournées en partie par la DFT, où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'ondes, que l'équation de Schrödinger est résolue [61]. La méthode de Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable.

II.6. L'Approximation de Thomas-Fermi :

Peu après l'article original de Schrödinger, Thomas et Fermi [62][63] ont proposé une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(r)$. La méthode Thomas-Fermi fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés et que l'énergie cinétique peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats pour les électrons libres (proportionnelle à $[\rho(r)]^{\frac{3}{5}}$). Un peu plus tard, Dirac [64] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. L'approximation Thomas-Fermi est assez rudimentaire. Par exemple, elle n'autorise pas la formation de molécules. Elle a été néanmoins appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas.

II.7. La méthode $X\alpha$ de Slater:

La méthode $X\alpha$ de Slater formulée en 1951 [65] est généralement prise comme une forme simplifiée de la DFT. Elle fut développée comme une solution approchée aux équations de Hartree-Fock. Dans cette méthode, l'énergie d'échange dans l'approche Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)\int\rho^{\frac{4}{3}}(r)d^3r \quad (\text{II.24})$$

L'énergie d'échange $E_{x\alpha}[\rho]$ est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ et contient un paramètre ajustable. Ce paramètre α a été optimisé empiriquement pour chaque atome [66][67] et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement $\frac{2}{3}$ [68].

Avec la méthode $X\alpha$, Slater [65] a permis d'exprimer l'énergie et le potentiel par une fonction proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ de la densité électronique $\rho(r)$. Le potentiel (dit de Kohn-Sham-Gáspár [68]) est donné par :

$$V_X(r) = \frac{2}{3}6\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.25})$$

Deux points essentiels sont soulevés par cette expression. Premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock, simplicité due au fait qu'il est local. Deuxièmement, il a été démontré [69] qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode Hartree-Fock. Considérant cette méthode comme une véritable pré-DFT, elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels (dont des métaux et alliages magnétiques) avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des ordinateurs des années 60 et 70.

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

II.8. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT :

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par une densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en

principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système de façon exact. L'utilisation de la densité électronique est intéressante car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou, à la limite, de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour permettre la description des systèmes magnétiques. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de $3N$ variables pour un système sans spin, et de $6N$ variables pour un système magnétique, tâche impraticable. La DFT donne dans une grande majorité de cas des résultats très satisfaisants tant dans la comparaison avec l'expérience que pour l'existence de son aspect prédictif qui lui confère ainsi une force supplémentaire ; elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas [62] et Fermi [63] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [70] et Lu Sham [71] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

II.8.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur les deux théorèmes fondamentaux, démontrées par Hohenberg et Kohn : [70]

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

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II.26})$$

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

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

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3 r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.27})$$

$T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique des électrons, $\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r'$ est le terme électrostatique de Hartree.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte à cause du troisième terme de l'équation (II.27) $E_{xc}[\rho(r)]$. E_{xc} (l'énergie d'échange corrélation) apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions multicorps. On remarquera que, de ce fait, une légère complication provenant du fait que le terme $E_{xc}[\rho(r)]$ contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond, par conséquent, pas à $E_x + E_c$. $E_{xc}[\rho(r)]$ représente notre ignorance du système réel et son évaluation est à la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs *ab initio*. Par conséquent, dans sa formulation, la DFT est exacte puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme $E_{xc}[\rho(r)]$. Néanmoins, nous n'avons pas encore l'outil pour résoudre le problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer $E_{xc}[\rho(r)]$. Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

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

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (\text{II.28})$$

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

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

Dans ce but, En 1965, Kohn et Sham (KS) [71] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)V(r)d^3r \quad (\text{II.29})$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{II.30})$$

Où $T_s(\rho)$ est dénoté l'énergie cinétique d'une particule. $E_{ei}(\rho)$ est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyau. $E_{ii}(\rho)$ provient de l'interaction d'un noyau avec un autre. $E_H(\rho)$: est la composante de Hartree de l'énergie. Si E_{xc} est connu, l'énergie peut être calculée. Cependant E_{xc} est inconnu.

II.9. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est au stade des équations de Khon-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ reste inconnu. Seul la fonctionnelle du système d'un gaz uniforme d'électrons était bien connue. Il est donc nécessaire d'approximer cette fonctionnelle d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.9.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (local density approximation), est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électron de Tomas et Fermi. Elle constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est décrite comme :

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

La fonction ϵ_{xc}^{LDA} est alors la densité d'énergie d'échange et de corrélations d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ [72]. Par construction, cette approximation est d'autant plus précise que la densité $\rho(r)$ varie lentement.

II.9.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange et corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3 r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) \quad (\text{II.32})$$

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

II.10. Equations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [71] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self-consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.33})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occup} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{II.34})$$

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

$$V_H(r) = e^2 \int d^3 r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad (\text{II.35})$$

$$\text{et } V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.36})$$

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

II.11. La self-consistance dans les calculs de la DFT :

La puissance du théorème de *Hohenberg et Kohn* réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II.34) [73], et la densité de charge de la $(i+1)$ ^{ème} itération a la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (\text{II.37})$$

où α est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit, les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unitaire augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de *Broyden* (1965) [74] qui s'effectue selon le schéma de la figure (II.1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho_{ent}(r)$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de *Kohn et Sham* d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête ; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II.37) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

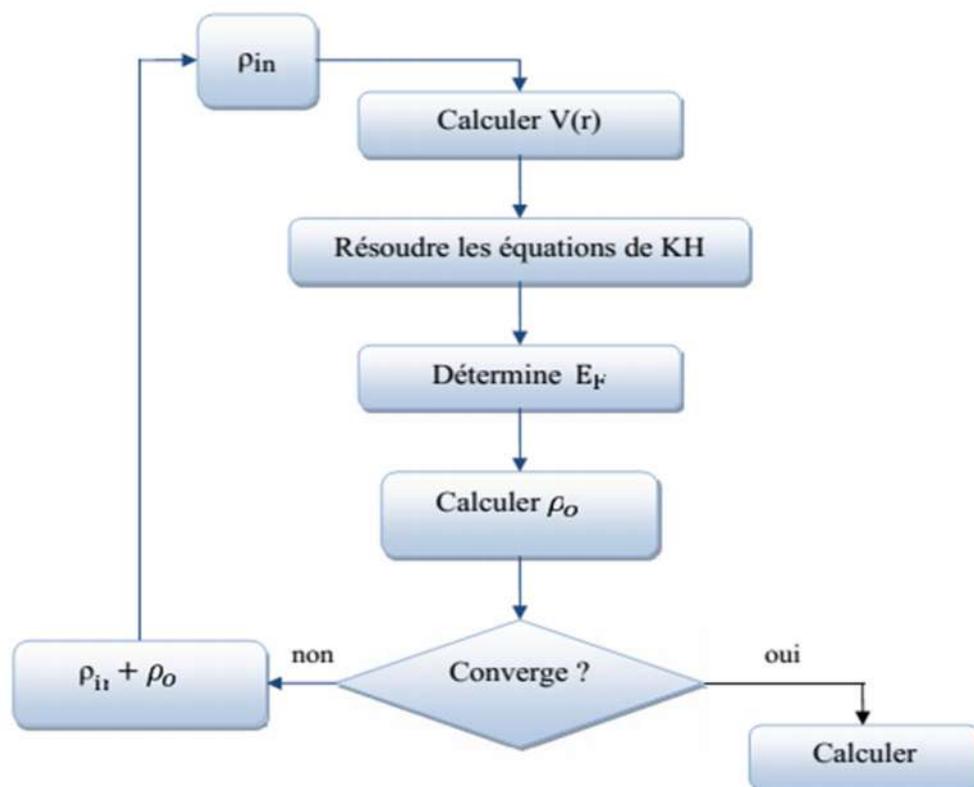


Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

II.12. La méthode utilisée “Full Potential Linear Muffin Tin Orbital“ FP-LMTO :

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

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

En conséquence de l’augmentation rapide des moyens de calcul suivis par le développement des codes informatiques, les méthodes *ab initio* de la structure électroniques peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Au cours des trois dernières décennies, la méthode LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals) [75][76] a été l’une des plus communément utilisée dans les calculs de la structure électronique. Pour Augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une basse symétrie, un certain nombre de techniques ont été développé [77][78], parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin Tin Orbitals). Cette approche est caractérisée par deux points :

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

Globalement, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d’ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l’équilibre est sans aucun doute positif si l’approximation de la sphère atomique (ASA) est employée. Le potentiel d’un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l’intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d’exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (FP : Full-Potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l’énergie totale lié aux déformations des

phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté. Puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question du calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Pour plus d'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base soit plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel plus réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple Methfessel [79] a développé la méthode FP-LMTO en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode LMTO. Par contre, Savrasov [80] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

Les généralisations de FP à ASA – LMTO ont été utilisés avec succès pour le calcul de diverses propriétés des solides : structure d'équilibre [81][82], dynamique du réseau [83][84], interaction d'électron–phonon [85][86], magnétisme [87][88], réponse diélectrique [88], et topologie de la surface du Fermi [89].

II.12.1. L'approximation de muffin-tin :

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est évident que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à côté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) [89] qui, malgré sa grande précision, reste très coûteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

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

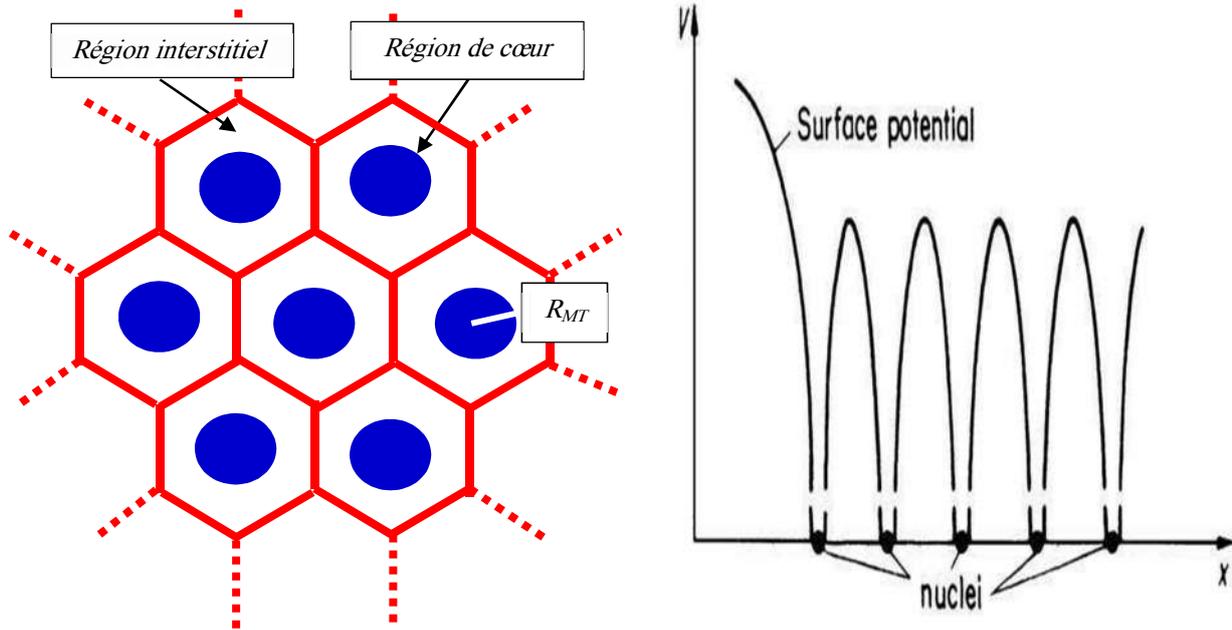


Figure II.2 : Potentiel de muffin-tin.

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

$$\begin{aligned} U(r) &= V(|r-R|), & \text{lorseque } |r-R| < r_0 & \quad (\text{région de coeur ou atomique}) \\ U(r) &= V(r_0) = 0, & \text{lorseque } |r-R| > r_0 & \quad (\text{région interstitielle}) \end{aligned} \quad (\text{II.38})$$

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

$$U(r) = \sum_R V(|r-R|) \quad (\text{II.39})$$

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

II.13. Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement

où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

II.13.1. Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel :

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

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

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

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II.40})$$

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

II.14. Les fonctions d'onde :

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.41})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (\text{II.42})$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.43})$$

II.15. Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L^n} \rho_{L^n\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{l^n} Y_{L^n}(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (\text{II.44})$$

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

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.45})$$

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

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l' m_2 k}^{\tilde{g}^{-1}(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.46})$$

II.16. Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{II.47})$$

qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II.48})$$

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

$$Y_L^*(\hat{r})Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II.49})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.50})$$

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

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II.51})$$

II.17. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

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

- Les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour

chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome - orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

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

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

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

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

II.21. Conclusion:

Ce chapitre présente les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle autocohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Dans cette étude, les calculs DFT ont été réalisés à l'aide d'une approche de type FP-LMTO. Ses fondements et ses différents exemples ont été décrits.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction :

Le développement des matériaux nanostructurés plus performants pour les utilisations industrielles à l'état solide pourrait contribuer favorablement au développement durable.

Pendant plus d'une décennie, en raison de l'émergence d'une nouvelle génération de matériaux de haute technologie, le nombre de recherche impliqués dans les nanomatériaux a augmenté de façon exponentielle. Les superréseaux prennent une place de choix, elles sont impliqués dans plusieurs domaines et divers applications tels que, l'électronique (haute densité d'enregistrement magnétique médias), l'optoélectronique (des capteurs et des photo-détecteurs), l'optique (des lasers) et de la biotechnologie. Ceci est, en partie, en raison de leurs nouvelles propriétés qu'on elles fournissent, qui sont radicalement différent à la fois des atomes isolés et des massifs et d'un autre partie de leur performances, leurs taille et leurs multi caractérisations et facilité d'utilisations.

Le net regain d'intérêt suscité par les superréseaux pendant les débuts du XXI^{ème} siècle est illustré par l'augmentation du nombre annuel de publications dans ce domaine, ainsi que par l'internationalisation de la communauté des matériaux.

Les travaux importants engagés à la fois sur les nouveaux matériaux et sur les structures artificielles on distingue les hétérostructures à puits quantique, ont abouti à des résultats très prometteurs. Les superréseaux, de par les nombreuses possibilités composition et de fabrication qu'elles offrent, ont largement contribué à ces bons résultats. Ce chapitre se propose de faire le point sur les calculs des propriétés de ces nanodispositifs en particulier notre superréseau GaSb/AlSb qui ont fait la pulpe de notre mémoire.

La compréhension des phénomènes qui surviennent dans les superréseaux et l'évaluation des performances de ces nanodispositifs passent, comme cela a été évoqué dans le chapitre I, par le couplage entre les puits quantique qui constituants ces système et les caractéristiques résultant de ces phénomènes, la continuité des fonctions d'ondes des électrons et des trous le long de la structure suivant des mini bandes de conduction et des mini bandes de valence.

L'objectif final de ce travail était de faire le point sur les propriétés structurales voir électroniques du superréseau GaSb/AlSb, notre contribution dans l'étude théorique de ces superréseaux, leurs propriétés structurales et électroniques pour les quatre configurations suivantes GaSb/AlSb, (GaSb)₂/(AlSb)₂, (GaSb)₃/(AlSb)₁, (GaSb)₁/(AlSb)₃. Nous avons utilisé la méthode du potentiel total des orbitales muffin-tin linéaire (FP-LMTO) augmentées par les bases des ondes planes.

Avant d'entamer l'étude des superréseaux, nous présentons les résultats de notre calcul sur les propriétés structurales et électroniques des binaires $GaSb$, $AlSb$, qui représentent les constituants de base des superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$.

III.2 Les détails de calcul :

Dans ce mémoire, les calculs ab-initio sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO, telle qu'implémentée dans le code informatique Lmtart [90][91]. Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [90][91][92][93], qui est une approche universelle sur la mécanique quantique. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) de Ceperly et Alder et paramétrisée par Perdew et Zunger (CA-PZ) [94][95][96].

III.3. Initiation aux propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est une étape très importante pour avoir de plus amples informations sur les propriétés des matériaux à étudier du point de vue microscopique, ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, etc...). L'étude des propriétés structurales des matériaux est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique, à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 à la phase la plus stable (Zinc-Blende dans notre étude).

La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume de la maille par l'équation de Birch [97].

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

Où :

E_0 : L'énergie d'équilibre,

V_0 : Le volume d'équilibre,

B_0 : Le module de compressibilité,

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

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

La constante du réseau de l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$, concernant le module de compressibilité B_0 , ce dernier mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. La valeur $B_0(V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$:

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

Où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V .

La dérivée du module de compressibilité B_0' est déterminée par l'équation suivante :

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

III.4. Initiation aux propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques des semiconducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [98][99].

III.4.1. Structure de bandes d'énergies :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Le calcul de la structure de bandes d'énergie, d'un semi-conducteur donné, représente un problème des plus ardues. Cela est dû à l'absence d'une expression analytique de l'énergie potentielle. Dans le but de concevoir des matériaux par ordinateur, plusieurs méthodes de calcul ont été développées pour déterminer la structure de bandes d'énergie qui est un facteur important. Les méthodes statiques sont utilisées pour étudier l'énergie statique dans le système sans aucune contribution dynamique telle que la diffusion atomique.

III.4.2. Première zone de Brillouin :

L'énoncé le plus important de la condition de diffraction pour la physique de l'état solide fut donné par Brillouin. C'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour les électrons d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux. Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner Seitz du réseau réciproque. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelée première zone de Brillouin. L'étude des propriétés des composés GaSb et AlSb et leurs superréseaux GaSb/AlSb se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (Figure III.1). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie et qui peuvent être décrits à partir de la théorie des groupes.

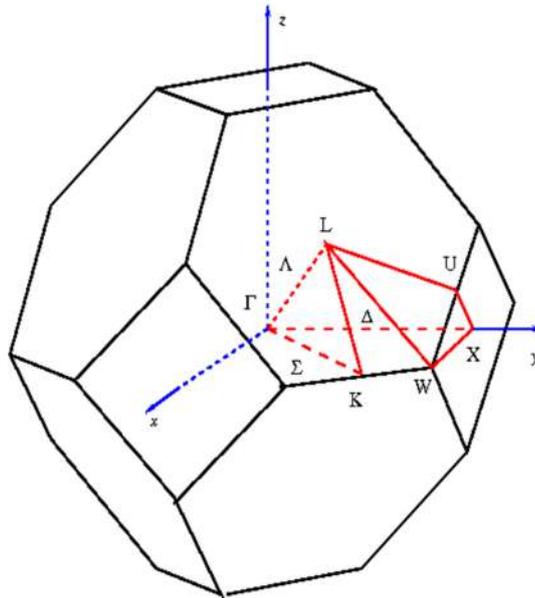


Figure III.1: Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centrée (cfc)

III.4.2.1. Les points de haute symétrie:

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0, 0, 0)$.

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y , ou k_z avec l'une des faces carrées. $k_x = (\pm 1, 0, 0)$; $k_y = (0, \pm 1, 0)$; $k_z = (0, 0, \pm 1)$.

L : c'est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont : $k_L = (1, 1, 1)$

W : se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Avec les coordonnées $k_W = (0, \frac{1}{2}, 1)$.

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées : $k_Z = (1, \frac{1}{2}, 1)$

III.4.2.2. Les lignes de haute symétrie :

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k = k_x$ ou $k = k_y$ ou $k = k_z$

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

III.5. Densité d'état :

La densité d'états électroniques, en anglais Density of States ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

III.6. Propriétés des matériaux massifs :

III.6.1. Propriétés structurales:

Dans cette partie, on s'intéressera à la détermination des paramètres structuraux des massifs binaires GaSb et AlSb, qui est le premier pas important pour la compréhension des propriétés des matériaux du point de vue microscopique.

Les composés XSb ($X = \text{Ga}, \text{Al}$) se cristallisent aux conditions statiques dans la structure du zinc blende. La maille élémentaire de cette structure contient 8 atomes et la base est formée d'atomes X et Sb en positions $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ respectivement, avec la primitive de translation suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

D'après un simple calcul on obtient que les atomes X occupent les positions $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, et les atomes Sb occupent les positions $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$. Les figures (III.2, III.3) représentent les structures cristallines des composés GaSb et AlSb, respectivement.

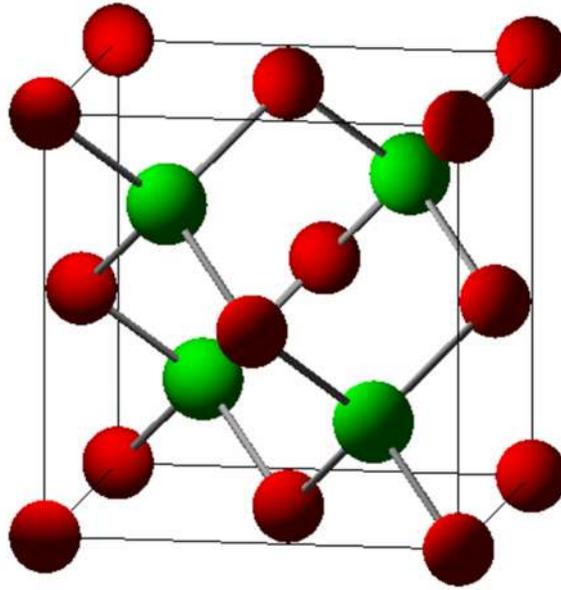


Figure III.2: Structure cristalline de GaSb en phase zinc-blende, les atomes en rouge Ga, en verte les atomes de Sb

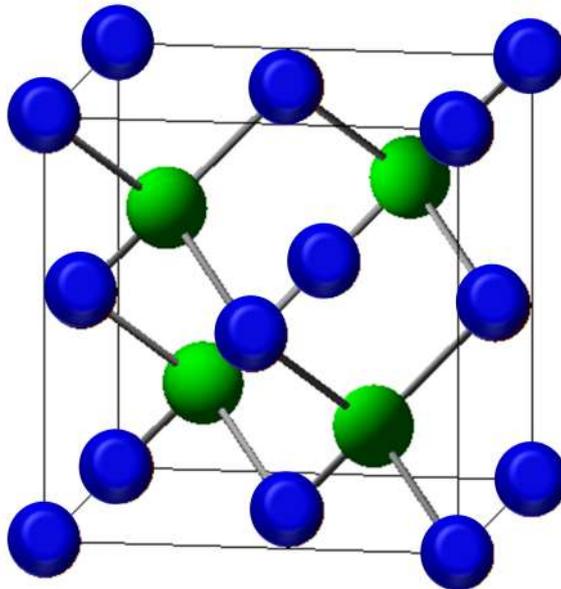


Figure III.3: Structure cristalline de AlSb en phase zinc-blende, les atomes en verte Sb et en bleu les atomes de Al

L'optimisation structurale des binaires GaSb et AlSb s'effectue en calculant l'énergie totale dans un intervalle qui varie entre -8% et +8% au voisinage d'un paramètre de maille littérature. Les figures (III.4, III.5) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille pour les deux composés GaSb et AlSb, respectivement.

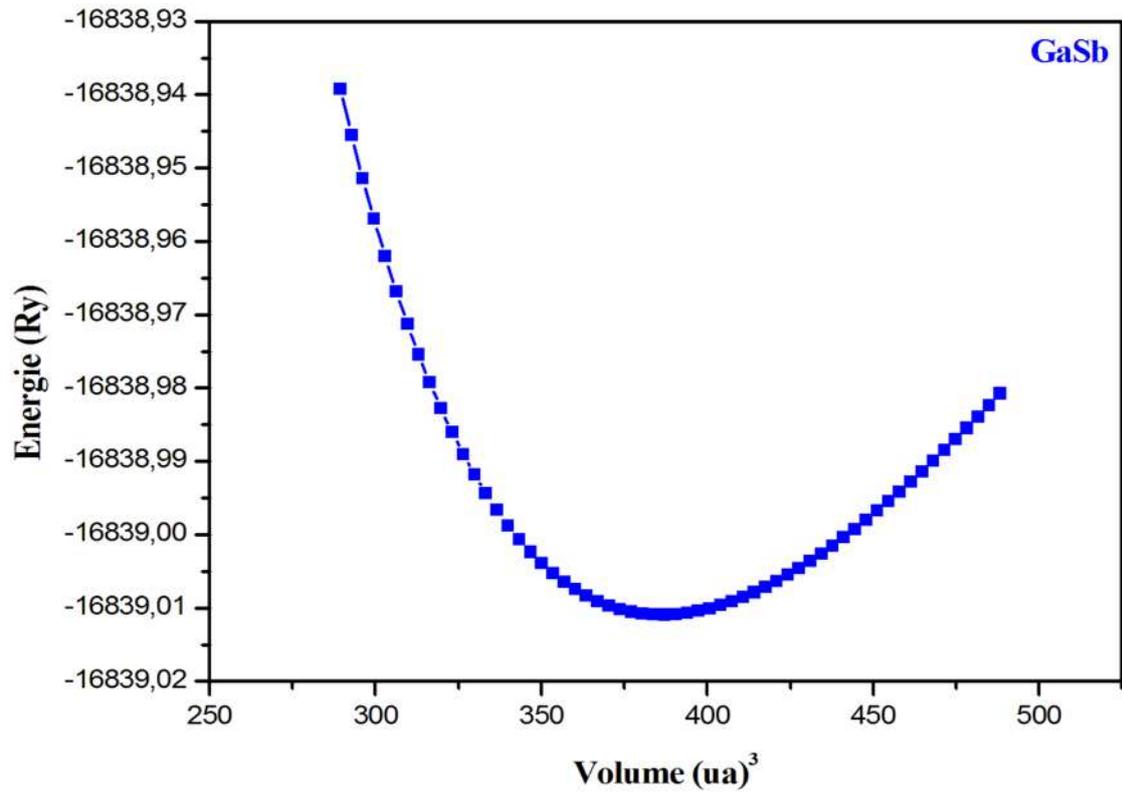


Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de GaSb

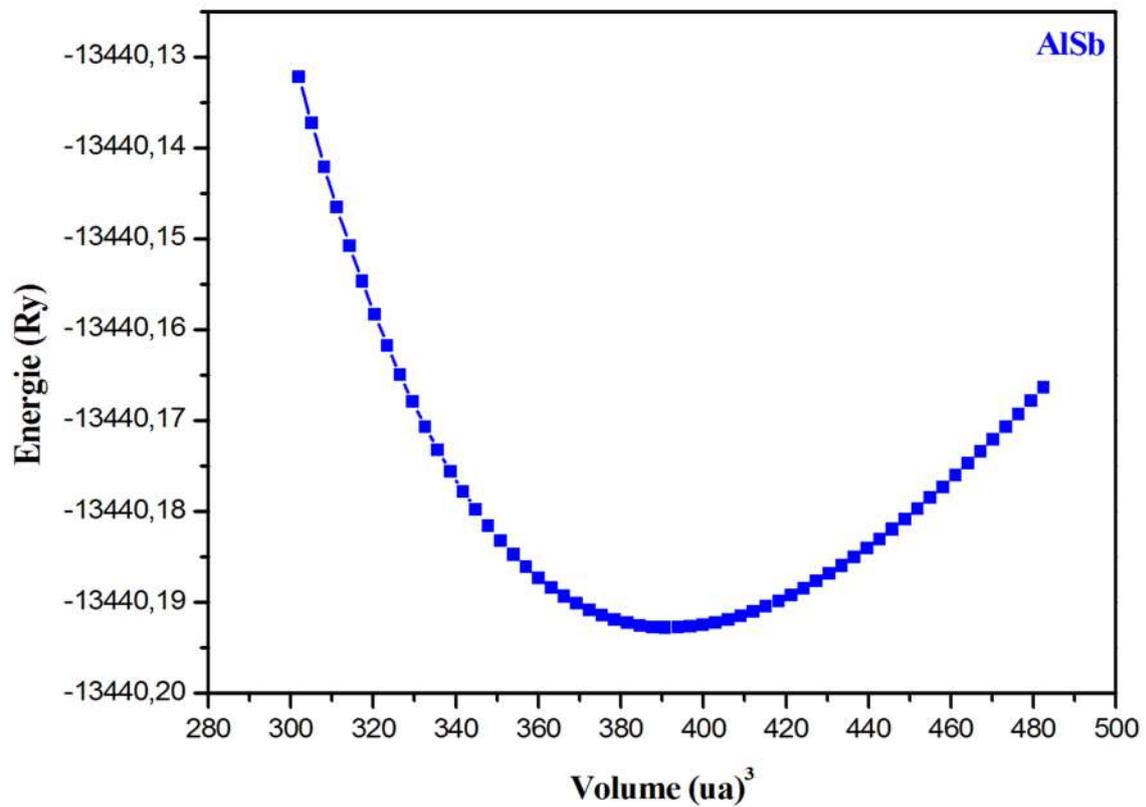


Figure III.5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de AlSb

D'après les figures, les énergies de stabilisation des binaires et leurs volumes équivalents sont (-16839.01089 Ry, 386.22879 ua³) pour le GaSb et (-13440.19277 Ry, 391.72145 ua³) pour le AlSb. Les différents résultats structuraux obtenus pour les deux matériaux, les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B'_0 , sont regroupés dans le tableau III.1 pour GaSb et le tableau III.2 pour AlSb

Tableau III.1 : Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 de GaSb

| GaSb | a_0 (ua) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|------------------|--|-------------|--------|
| Notre résultat | 11.560 | 50.868 | 4.574 |
| Autres résultats | 11.523 [100][101]- 11.531 [102]- 11.521 [103] | / | / |

Tableau III.2 : Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 de AlSb.

| AlSb | a_0 (ua) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|------------------|--|-------------|--------|
| Notre résultat | 11.614 | 53.956 | 4.455 |
| Autres résultats | 11.598 [100][101]- 11.606 [102]- 11.603 [103] | / | / |

D'après les tableaux, les paramètres d'équilibre a_0 calculés sont accordés avec des autre résultats théoriques pour les deux binaires. Les valeurs du module de compressibilité et sa dérivée (B_0 et B'_0) évaluées à la pression nulle sont estimées à (50.868 GPa et 4.574), (53.956 GPa et 4.455), pour GaSb et AlSb respectivement

III.6.2. Propriétés électroniques:

III.6.2.1. Structure de bandes d'énergie:

Les structures de bandes le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour les binaires sont calculées aux paramètres de mailles d'équilibres et sont représentées dans la figure III.6 pour le GaSb et la figure III.7 pour Le AlSb.

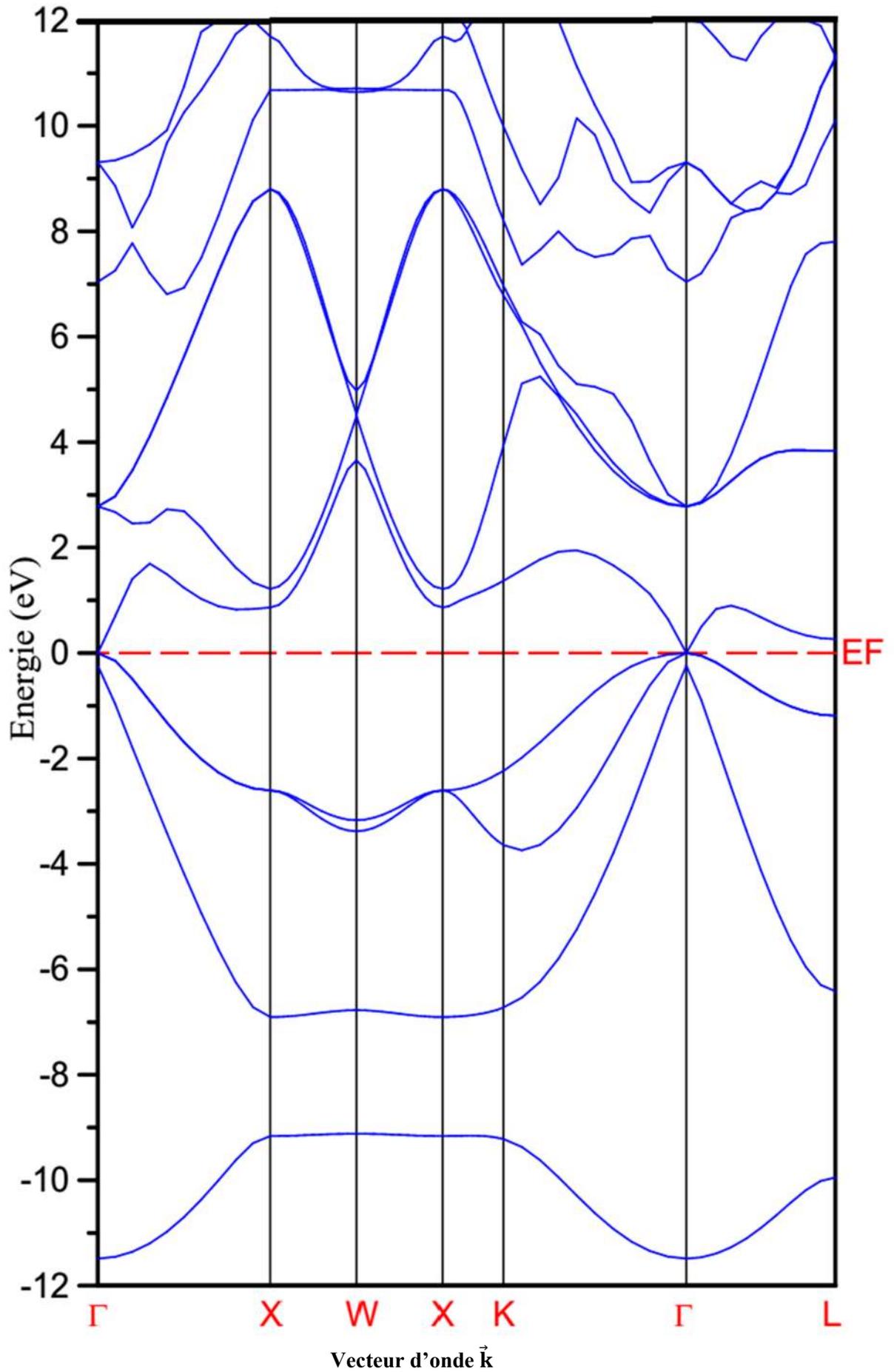


Figure III.6: Structure de bandes d'énergie de GaSb en phase Zinc-Blind

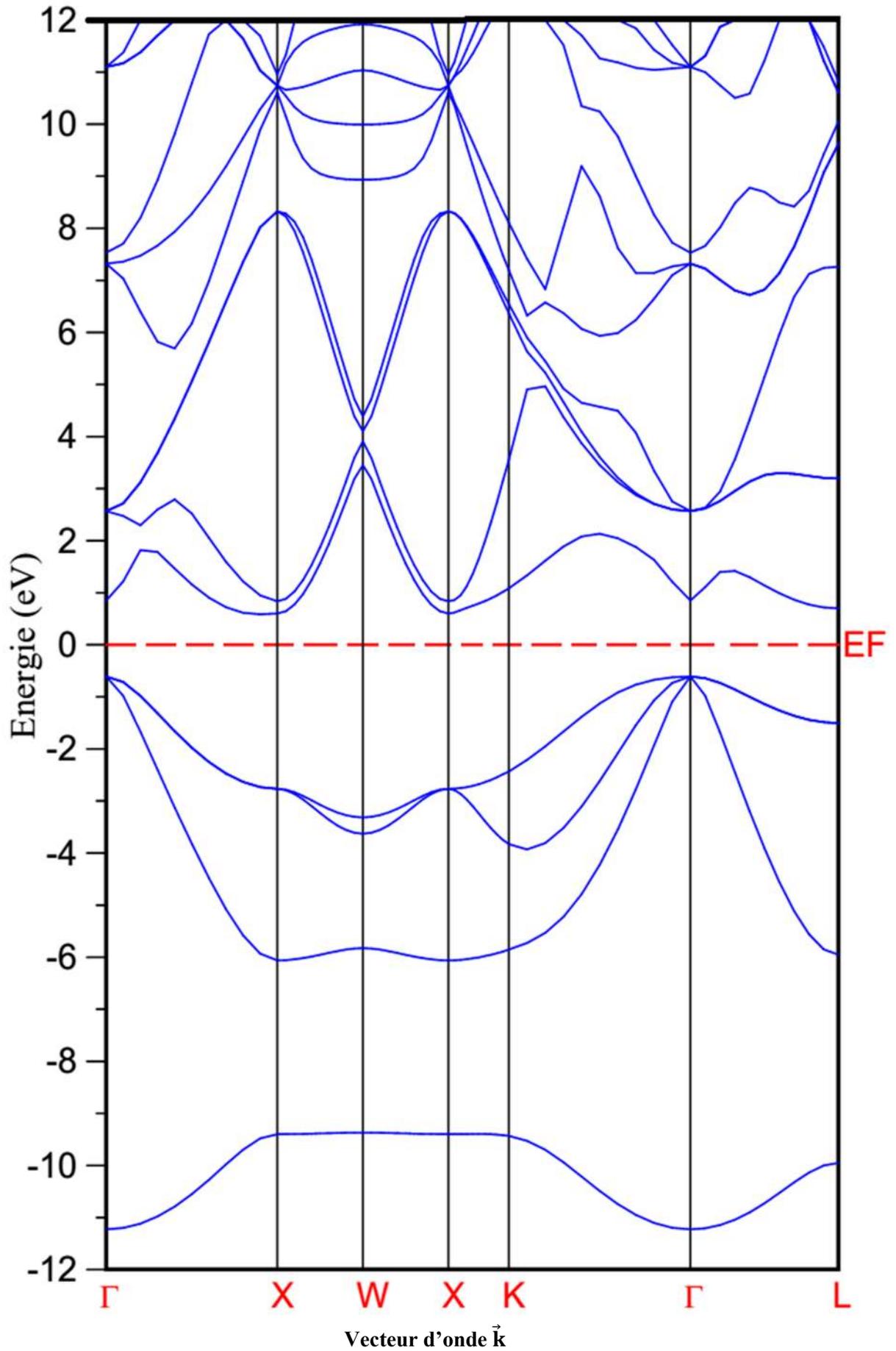


Figure III.7: Structure de bandes d'énergie de AlSb en phase Zinc-Blind

À partir des figures III.6, III.7 nous pouvons voir clairement le comportement semiconducteur à gap direct pour le GaSb et le comportement semiconducteur à gap indirect pour le AlSb. Le maximum de la bande de valence est situé au point Γ pour les deux binaires mais le minimum de la bande de conduction est situé au point Γ pour le binaire *GaSb* et au point X pour le binaire AlSb ce qui entraîne une bande interdite directe pour le GaSb et une bande interdite indirecte pour le AlSb. Les énergies de bandes calculées des deux binaires dans la phase Zinc-blende sont récapitulées dans les tableaux III.3 et III.4.

Tableau III.3: Les énergies de bandes interdites de GaSb en (eV) dans la phase zinc-blende avec l'approche LDA.

| <i>GaSb</i> | <i>Notre travail</i> | <i>Autre résultats</i> |
|-------------------|----------------------|---------------------------|
| E_g^Γ (eV) | 0 | 0.72[100][101] 0.86 [104] |
| E_g^X (eV) | 0.86 | 1.03[100][101] |
| E_g^L (eV) | 0.26 | 0.75[100][101] |

Tableau III.4 : Les énergies de bandes interdites de GaSb en (eV) dans la phase zinc-blende avec l'approche LDA.

| <i>AlSb</i> | <i>Notre travail</i> | <i>Autre résultats</i> |
|-------------------|----------------------|--------------------------------|
| E_g^Γ (eV) | 1.45 | 2.30[100][101] |
| E_g^X (eV) | 1.21 | 1.61[100][101]- 1.58-2.3 [104] |
| E_g^L (eV) | 1.30 | 2.21[100][101] |

On voit clairement que les valeurs des gaps calculées obtenues par LDA sont inférieures que les valeurs d'expérience et pas loin des résultats obtenus par la méthode de FP-LAPW avec la même approximation d'échange-corrélation [105]. Cette sous-estimation des valeurs des gaps est principalement due au fait que la LDA ne tient pas en compte l'indépendance énergétique des quasi-particules correctement [106].

La conclusion que l'on peut tirer est :

Le GaSb et le AlSb possèdent la même structure cristalline, leurs paramètres de maille sont accordés. Le GaSb possède un gap directe avec une énergie égale à 0 eV aux conditions statique où le AlSb possède un gap indirecte avec une énergie égale à 1.21 eV aux conditions statique par conséquent leurs énergies des bandes interdites sont différentes donc ces massifs binaire vérifient les conditions pour former une hétérostructure à puit quantique voir un superréseau.

III.7. Propriétés des superréseaux à puit quantique:

III.7.1. Propriétés structurales:

Les superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ sont constitués d'une séquence de couches alternées de $nGaSb$, et $mAlSb$ respectivement suivant une direction déterminée de croissance. Dans notre cas, nous avons choisi l'axe [001] comme axe de croissance. Les binaires massifs ont une structure zinc blende et les superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ ont une symétrie toujours cubique (m et n sont les nombres de monocouches). Le volume de la cellule élémentaire V du $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ est égale $[(m + n) / 2]$ fois le volume de massif (bulk) V_b pour le même $(m + n)$. Les vecteurs de translation de la maille primitive des superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ sont données par:

$$a_1 = a_0 \left(\frac{1}{n+m}, \frac{1}{n+m}, 0 \right)$$

$$a_2 = a_0 \left(-\frac{1}{n+m}, \frac{1}{n+m}, 0 \right)$$

$$a_3 = a_0(0, 0, 1)$$

Où a_0 est le paramètre de maille, et de même la période du $(GaSb)_n/(AlSb)_m$. L'étude des propriétés structurales des superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ sont essentielles pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 .

Dans notre travail, nous avons effectué un calcul self consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau. Le module de compressibilité et sa dérivée sont déterminés par un ajustement de l'énergie totale obtenue $E_{Total}(V)$ en utilisant l'équation d'état de Birch, qui est donnée par l'équation (III.1). La constante d'équilibre du réseau est donnée par le minimum de la courbe $E(v)$, le module de compressibilité est déterminé par l'équation(III.3) et sa dérivée par l'asymétrie de la courbe $E(V)$.

En premier temps nous commençons par l'étude des propriétés structurales de superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ ce superréseau est constitué par l'empilement périodique d'une monocouche de $GaSb$ sur une monocouche de $AlSb$ respectivement suivant un axe de croissance figure III.8.

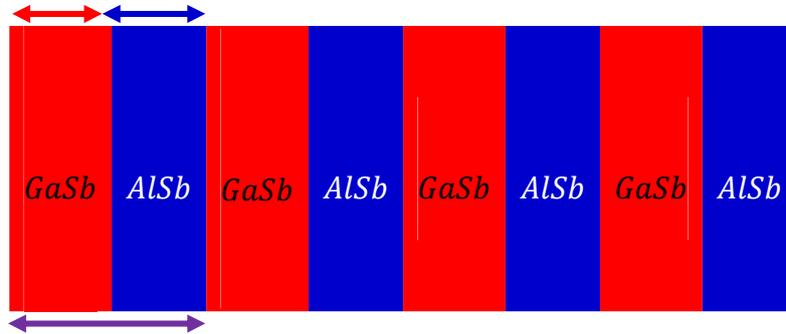


Figure III.8: superréseau, $(GaSb)_1/(AlSb)_1$. La flèche en rouge est l'épaisseur de la couche de $GaSb$ en bleu l'épaisseur de la couche $AlSb$ et en mauve la période de superréseau.

Les superréseaux $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ se cristallisent aux conditions statiques dans la structure du zinc blende dont la maille est contient 8 atomes et la base est formée d'atomes Ga et Sb en positions $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ respectivement et d'atomes Al et Sb en positions $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ respectivement (figure III.9) avec la primitive de translation suivante :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

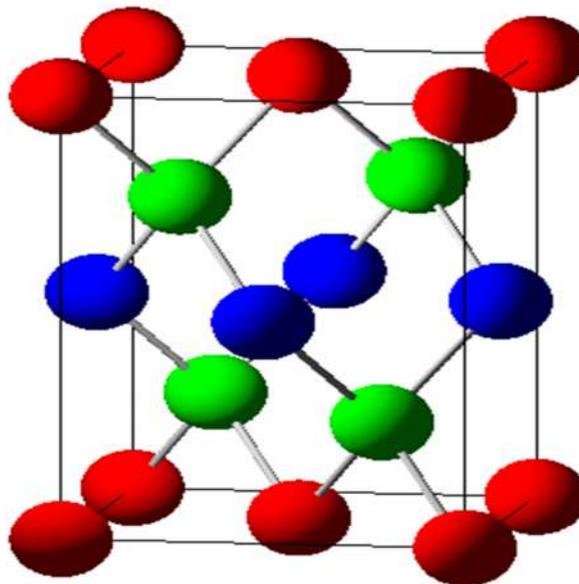


Figure III.9: maille primitive de superréseau à puit quantique $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, les atomes en rouge Ga, en verte Sb et en bleu les atomes de Al

Ensuite nous allons étudier les propriétés structurales de superréseau $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ ce superréseau est constitué par l'empilement périodique de deux monocouches (bicouche) de $GaSb$ sur deux monocouches de $AlSb$ respectivement suivant un axe de croissance figure III.10

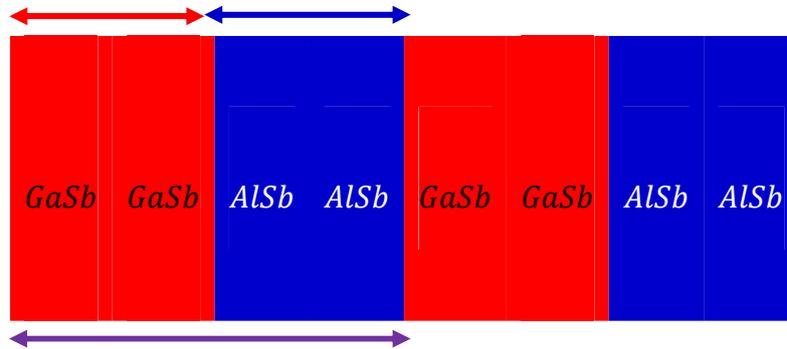


Figure III.10: superréseau, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$. La flèche en rouge est l'épaisseur de la couche de $GaSb$ en bleu l'épaisseur de la couche $AlSb$ et en mauve la période de superréseau.

Les superréseaux $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ se cristallisent aux conditions statiques dans la structure du zinc blende dont la maille est contient 16 atomes et la base est formée d'atomes Ga occupent les positions $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ et d'atomes Al occupent les positions $(0\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ et d'atomes Sb en $(\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8})$, $(-\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{3}{8})$, $(\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{5}{8})$, $(-\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{7}{8})$ (figure III.11) avec la primitive de translation :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

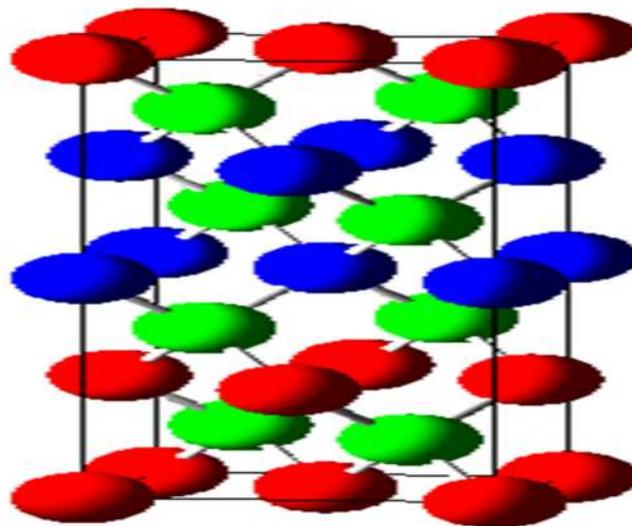


Figure III.11: maille primitive de superréseau à puit quantique $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, les atomes en rouge Ga en verte Sb et en bleu les atomes de Al

Après nous allons étudier les propriétés structurales de superréseau $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ ce superréseau est constitué par l'empilement périodique de trois monocouches de $GaSb$ sur une monocouche de $AlSb$ respectivement suivant un axe de croissance figure III.12.

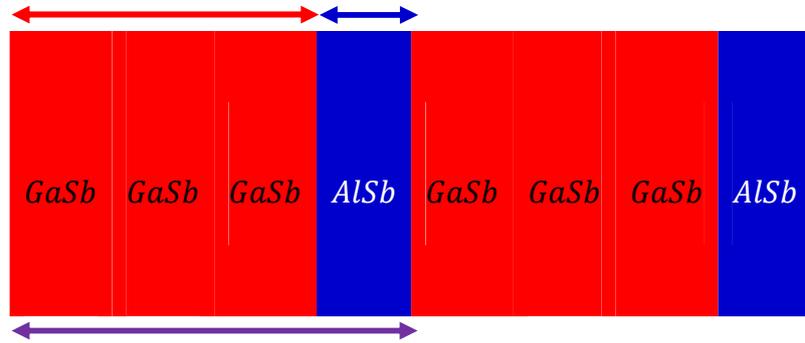


Figure III.12: superréseau, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$. La flèche en rouge est l'épaisseur de la couche de $GaSb$ en bleu l'épaisseur de la couche $AlSb$ et en mauve la période de superréseau.

Les superréseaux $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ se cristallisent aux conditions statiques dans la structure du zinc blende dont la maille est contient 16 atomes et la base est formée d'atomes Ga occupent les positions $(0\ 0\ 0)$, $(0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ et d'atomes Al occupent les positions $(0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ et d'atomes Sb en $(\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8})$, $(-\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{3}{8})$, $(\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{5}{8})$, $(-\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{7}{8})$ (figure III.13) avec la primitive de translation:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

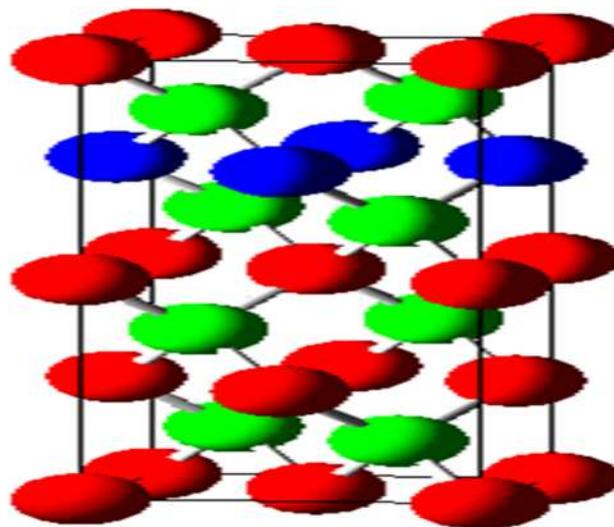


Figure III.13: maille primitive de superréseau à puit quantique $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, les atomes en rouge Ga, en verte Sb et en bleu les atomes de Al

En fin nous allons étudier les propriétés structurales de superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ ce superréseau est constitué par l'empilement périodique d'une monocouche de $GaSb$ sur trois monocouches de $AlSb$ respectivement suivant un axe de croissance figure III.14.

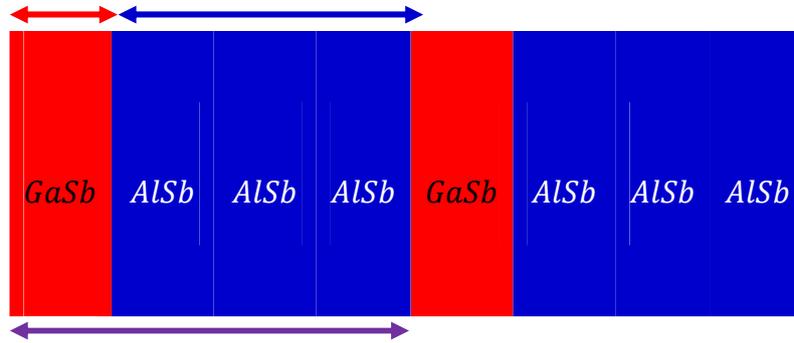


Figure III.14: superréseau, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$. La flèche en rouge est l'épaisseur de la couche de $GaSb$ en bleu l'épaisseur de la couche $AlSb$ et en move la période de superréseau.

Les superréseaux $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ se cristallisent aux conditions statiques dans la structure du zinc blende dont la maille est contient 16 atomes et la base est formée d'atomes Ga occupent les positions $(0\ 0\ 0)$ et d'atomes Al occupent les positions $(0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ et d'atomes Sb en $(\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8})$, $(-\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{3}{8})$, $(\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{5}{8})$, $(-\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{7}{8})$ (figure III.15) avec la primitive de translation:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

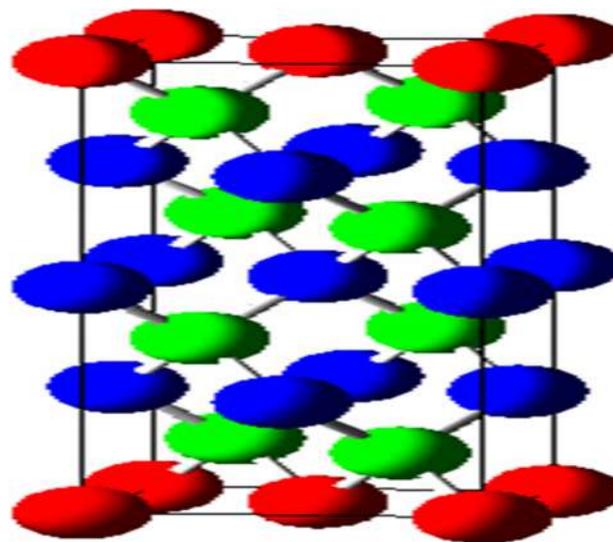


Figure III.15: maille primitive de superréseau à puit quantique $(GaSb)_1/(AlSb)_3$, les atomes en rouge Ga, en verte Sb et en bleu les atomes de Al

L'étude des propriétés structurales des superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ sont essentielles pour déterminer les paramètres de structure du matériau à l'équilibre statique à savoir les paramètres de maille a_0 , le module de compression B et sa dérivée B'_0 .

L'optimisation structurale des superréseaux à puit quantique $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ s'effectue en calculant pour chaque configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ l'énergie totale en fonction de la volume de la maille dans des intervalles qui varient entre -8.65% et +8.65% pour $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ et entre -8.73% et +8.73% pour $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ et entre -10.93% et +10.67% pour $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ et entre -11.13% et +10.44% pour $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ au voisinage des paramètres des mailles estimés .

Les figures III.16, III.17, III.18 et III.19 représentent les variations des énergies totale en fonction du volume de la maille de $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ pour les quatre configurations $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ respectivement.

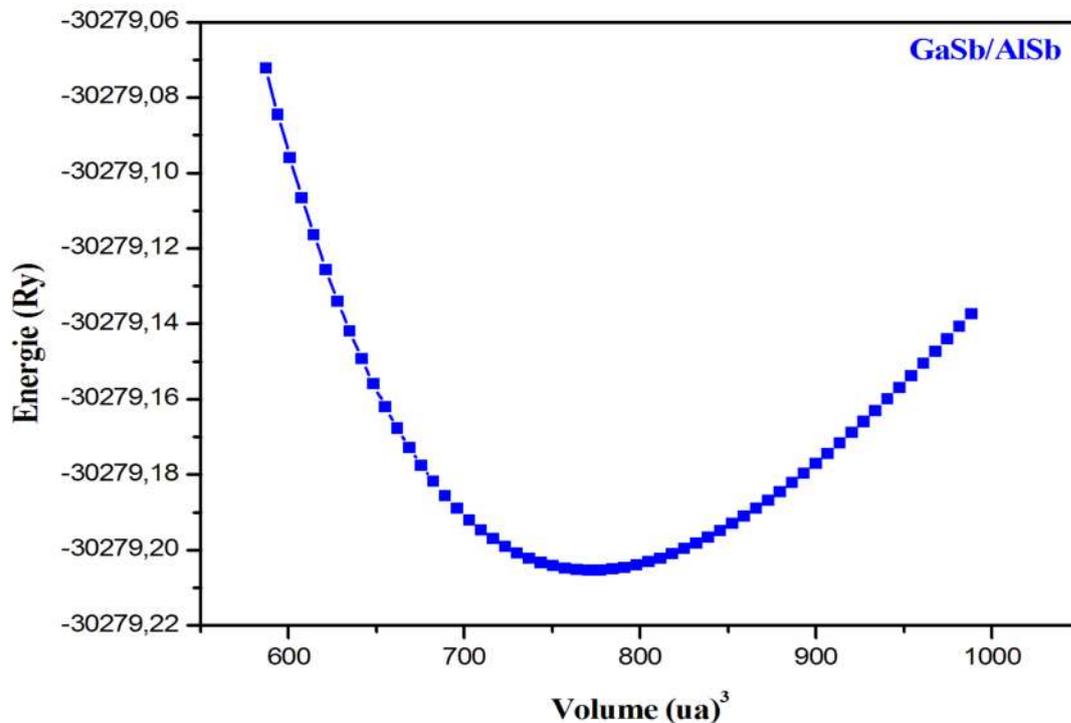


Figure III.16: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ en phase Zinc-Blind avec l'approximation: LDA

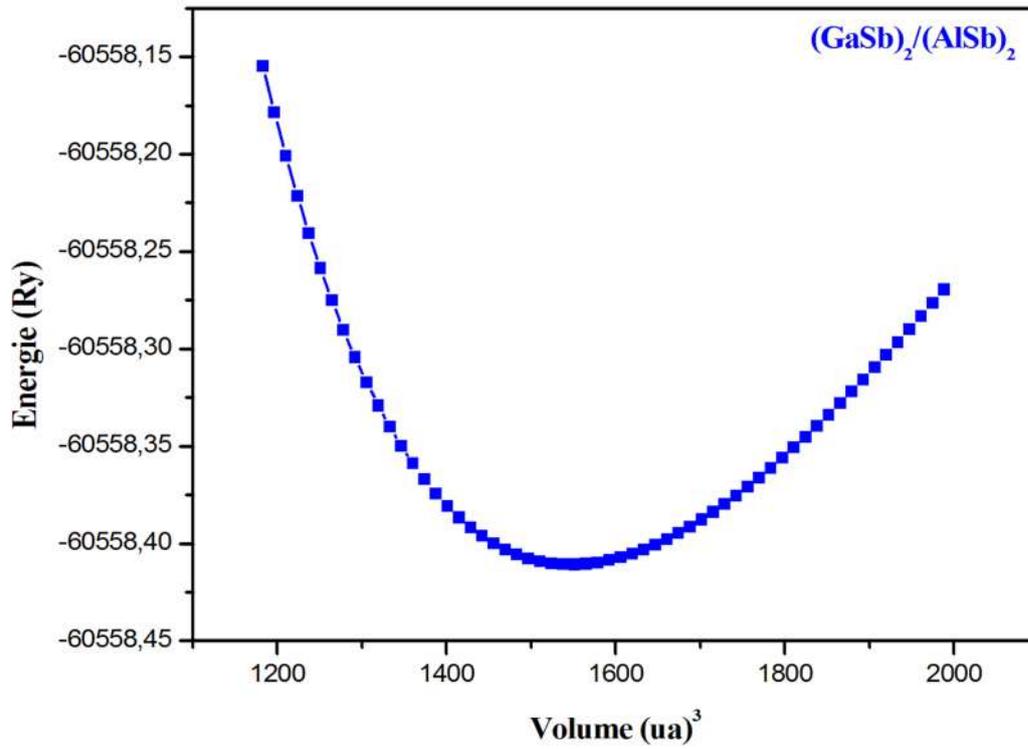


Figure III.17: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(\text{GaSb})_2/(\text{AlSb})_2$ en phase Zinc-Blind avec l'approximation: LDA

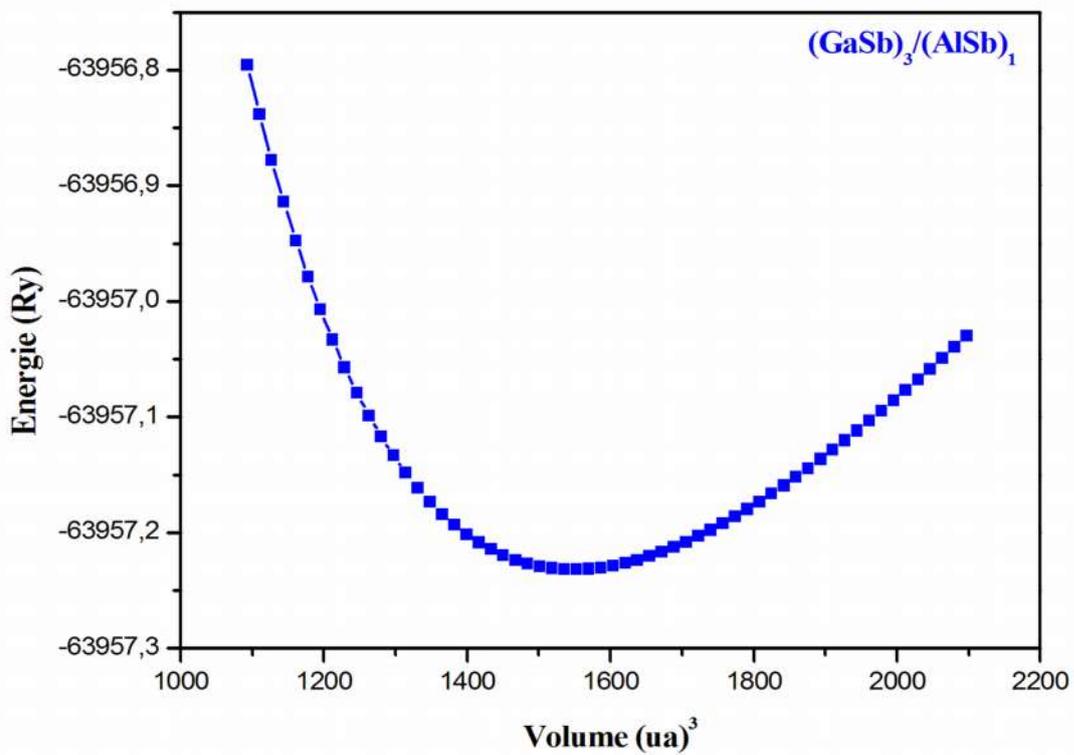


Figure III.18: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(\text{GaSb})_3/(\text{AlSb})_1$ en phase Zinc-Blind avec l'approximation: LDA

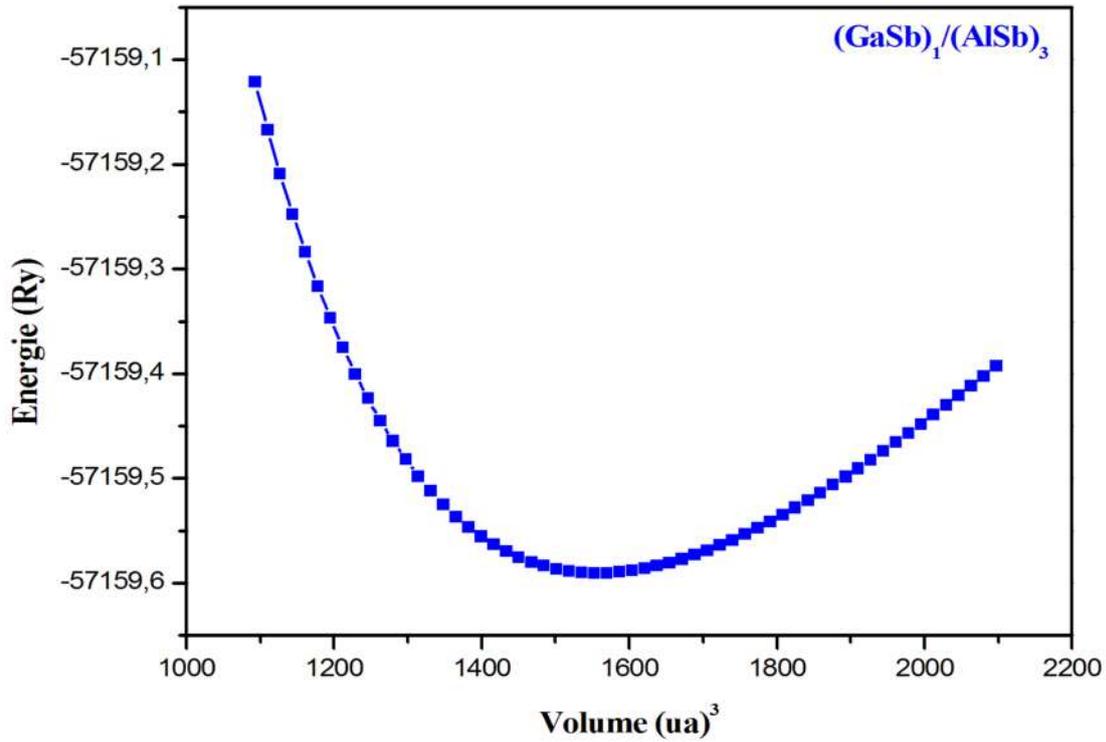


Figure III.19: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ en phase Zinc-Blind avec l'approximation: LDA

D'après les figures, les énergies de stabilisation et leurs volumes équivalents pour les superréseaux $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ sont regroupés dans le tableau suivant (tableau III.5).

Tableau III.5: Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 des quatre configurations du superréseau $(GaSb)_n/(AlSb)_m$

| Systeme | E_0 (Ry) | V_0 (ua)³ |
|---------------------|------------|-------------|
| $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ | -30279.205 | 772.203 |
| $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ | -60558.410 | 1547.491 |
| $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ | -63957.231 | 1548.258 |
| $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ | -57159.590 | 1557.090 |

D'après le tableau III.5 nous constatons que les valeurs des énergies des superréseaux $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ sont approximativement égaux et leurs volumes sont aussi presque égaux et chaque une de ces énergies et de ces volumes sont respectivement presque égale le double de l'énergie et le double du volume de superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$

Les différents résultats structuraux obtenus pour les quatre configurations des superréseaux $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$, les paramètres structuraux de maille a_0 , les modules de compressions B_0 ainsi que sa dérivée B'_0 , sont calculés par l'approches (LDA) et sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 des quatre configurations du superréseau $(GaSb)_n/(AlSb)_m$.

| Systeme | a_0 (u. a) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|---------------------|-----------------|-------------|--------|
| $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ | 11.559 | 52.633 | 4.650 |
| $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ | 23.133 | 52.927 | 4.621 |
| $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ | 23.137 | 52.045 | 4.264 |
| $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ | 23.181 | 52.927 | 4.365 |

Nous constatons d'après le tableau III.6, que

- Le paramètre de maille de superréseau $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ est environ deux fois plus grand que le paramètre de maille de superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$.
- Les paramètres de maille de superréseau $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ et de supereseau $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ sont accordés et presque égaux.
- Les paramètres de maille de superréseau $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ et de supereseau $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ sont à peu près deux fois plus grands que le paramètre de maille de superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ et plus presque égales au paramètre de maille de superréseau $(GaSb)_2/(AlSb)_2$.
- Pour les quatre configurations $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$, le module de compressibilité est presque le même environ 52 GPa.
- La dérivée du module de compressibilité de superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ est plus grand que les superréseaux $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$.

III.7.2. Propriétés électroniques:

III.7.2.1. Structures de bande d'énergie :

Les structures de bandes le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour les quatre configurations de superréseaux $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ sont calculées aux paramètres de mailles d'équilibres et sont représentées dans les figures III.20, III.21, III.22, III.23 respectivement.

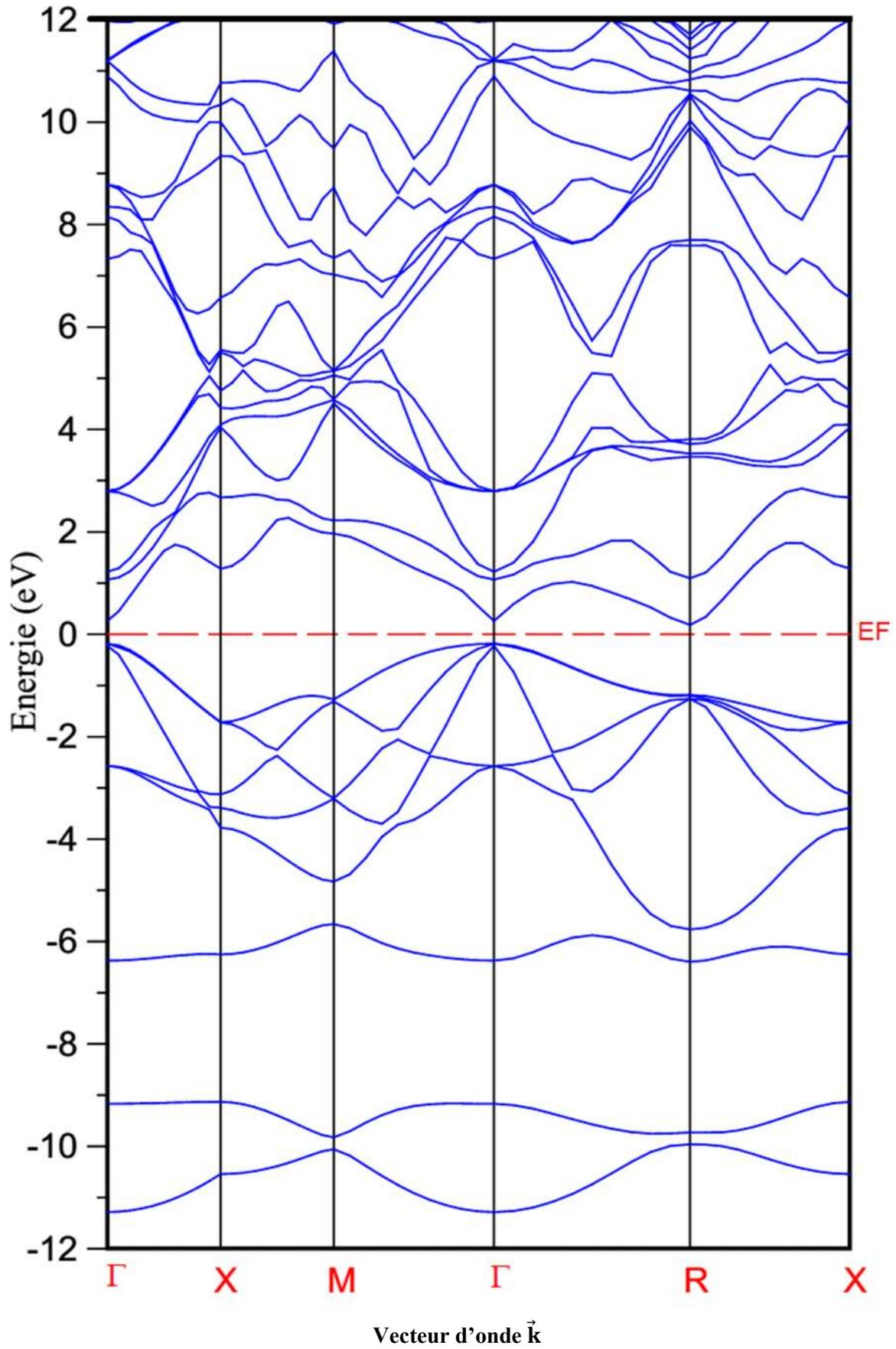


Figure III.20 : Structure de bande d'énergie du superréseau $(\text{GaSb})_1/(\text{AlSb})_1$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin.

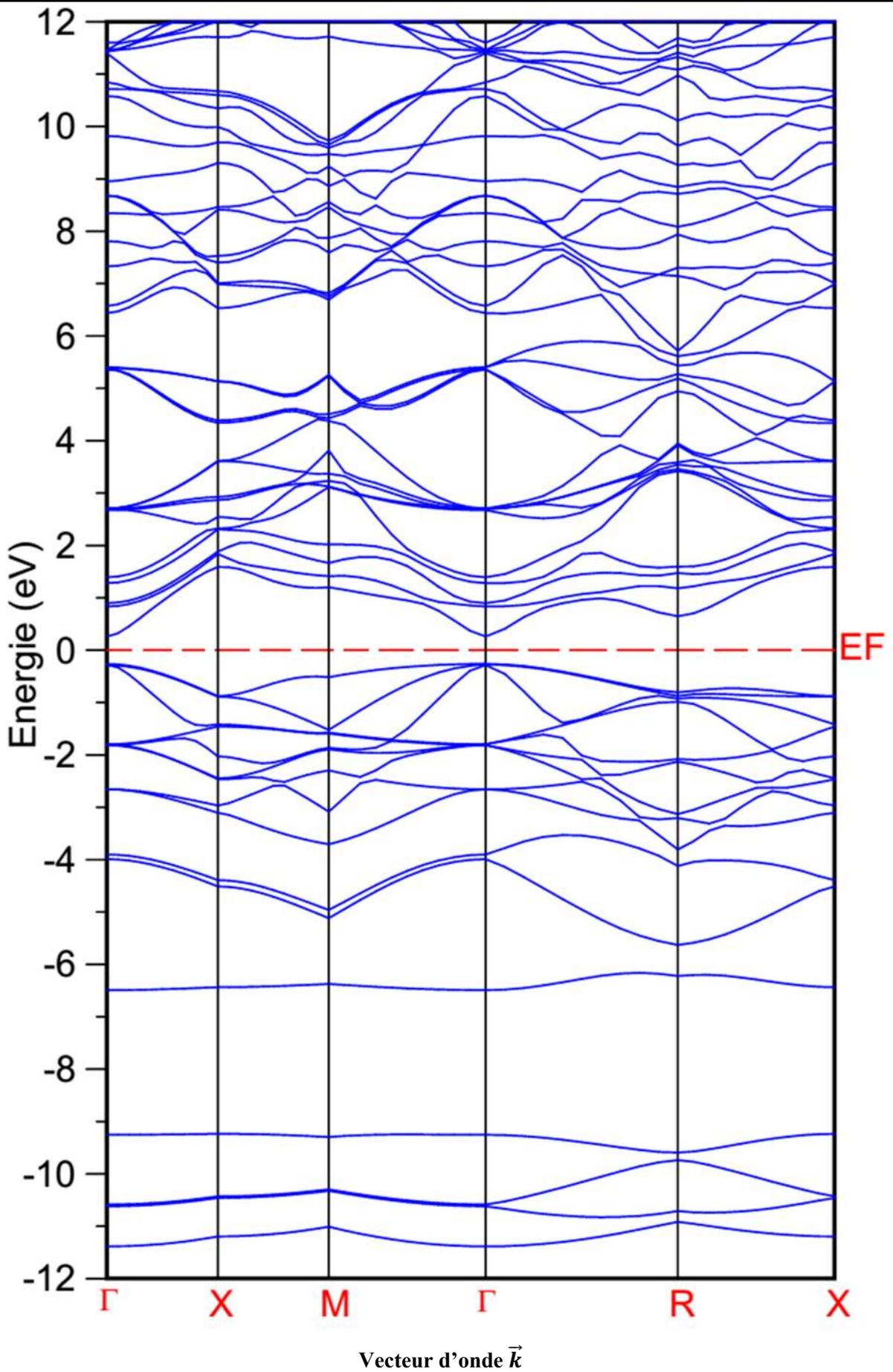


Figure III.21 : Structure de bande d'énergie du superréseau $(\text{GaSb})_2/(\text{AlSb})_2$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin.

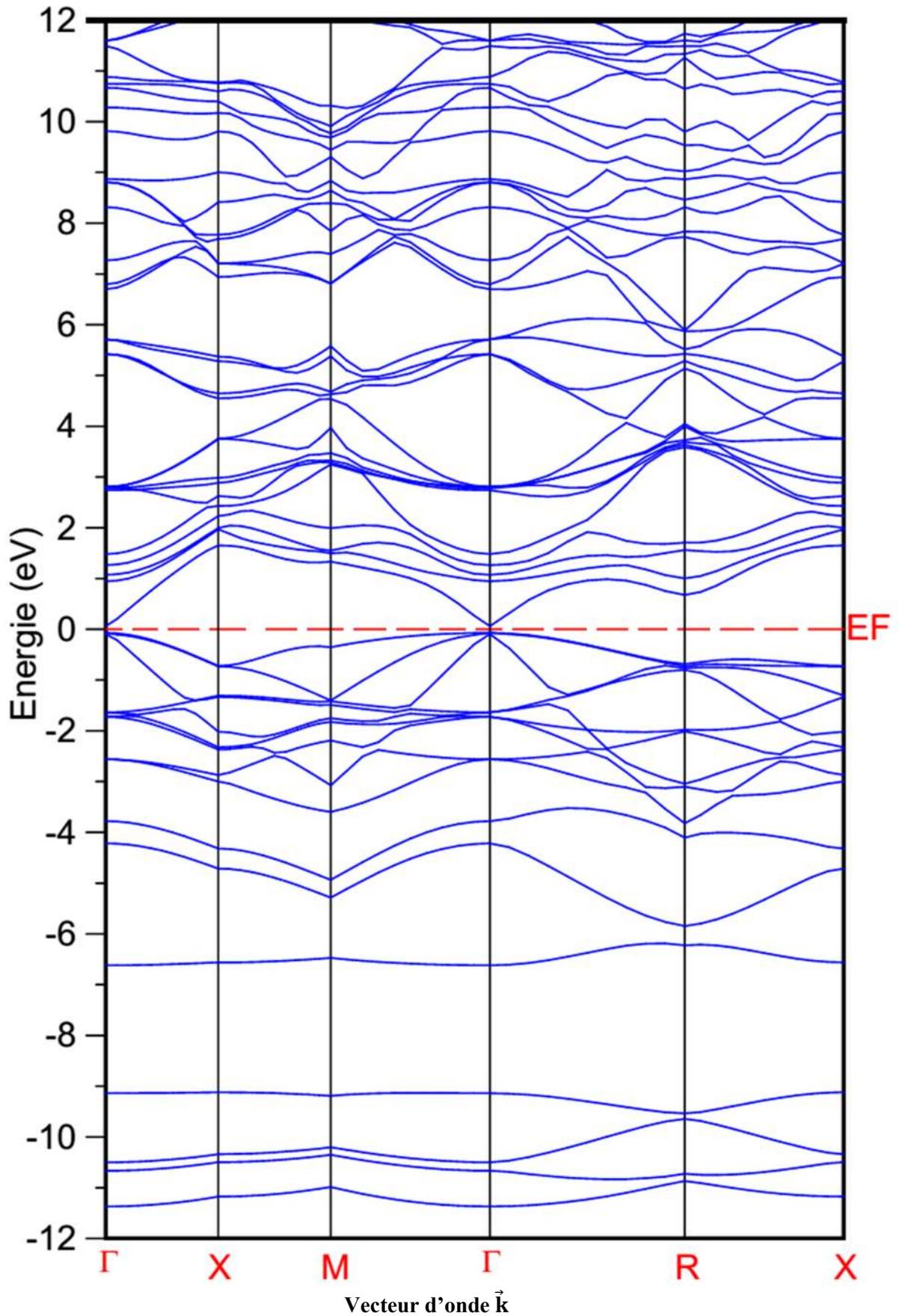


Figure III.22 : Structure de bande d'énergie du superréseau $(\text{GaSb})_3/(\text{AlSb})_1$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin.

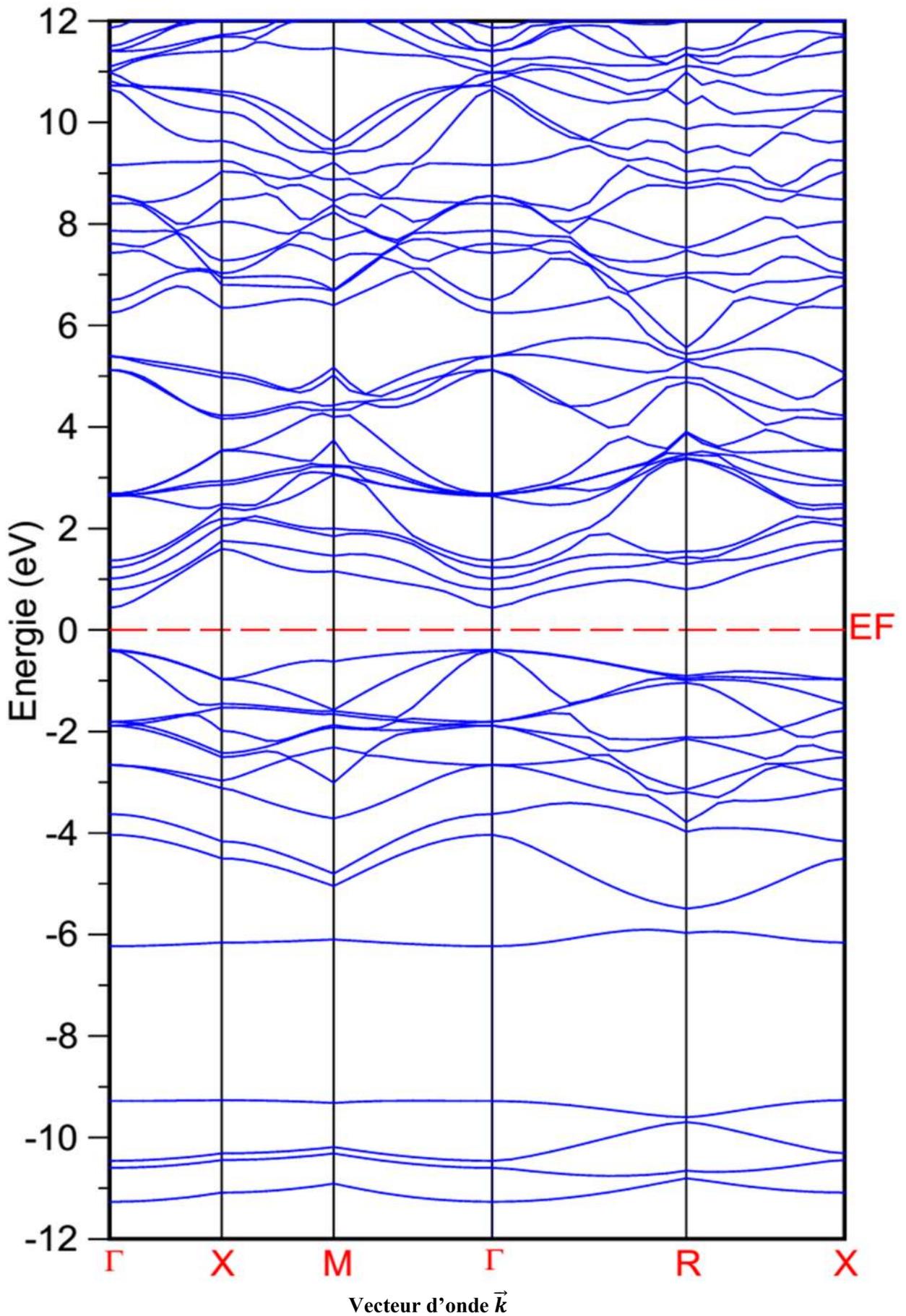


Figure III.23 : Structure de bande d'énergie du superréseau $(\text{GaSb})_1/(\text{AlSb})_3$ le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin.

À partir des figures III.20, III.21, III.22, III.23, nous pouvons voir clairement le comportement semiconducteur à gap indirect pour le superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ et le comportement semiconducteur à gap direct pour les superréseaux $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$. Le maximum de la bande de valence est situé au point Γ pour les quatre configurations $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ mais le minimum de la bande de conduction est situé au point Γ pour les trois configurations $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ et au point X pour la configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ ce qui entraîne une bande interdite indirecte pour cet superréseau et une bande interdite directe pour les autre superréseaux. Les énergies de bandes calculées des quatre configurations des superréseaux étudiés dans la phase Zinc-blende sont récapitulées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Les énergies de bandes interdites en (eV) des quatre configurations du superréseau $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ dans la phase zinc-blende avec l'approche LDA..

| Systeme | E_g^Γ (eV) | E_g^R (eV) |
|---------------------|-------------------|--------------|
| $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ | 0.439 | 0.356 |
| $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ | 0.524 | 0.911 |
| $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ | 0.133 | 0.745 |
| $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ | 0.830 | 1.196 |

Dans le cas de superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ la largeur du puit quantique L_P est égale l'épaisseur de la monocouche de $GaSb$ (L_{GaSb}) et la largeur de la barrière de potentiel L_B est égale à l'épaisseur de la monocouche de $AlSb$ (L_{AlSb}) (figure III.24), le gap est trouvé indirect, avec une valeur d'énergie égale à 0.356 eV

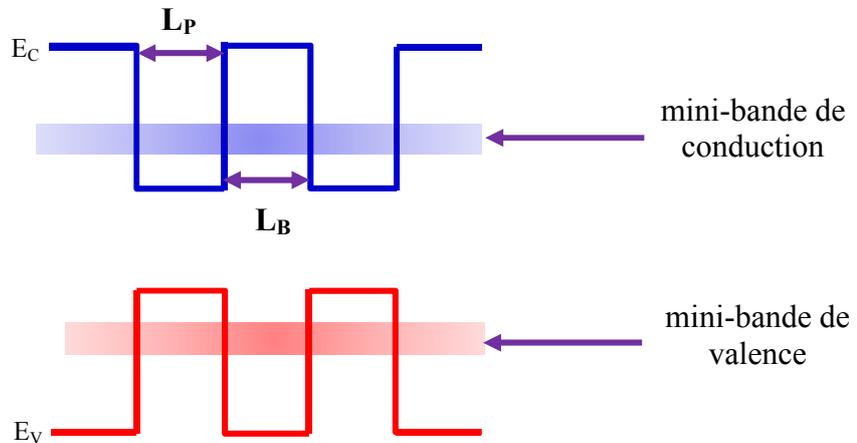


Figure III.24: Diagramme de bandes d'énergie d'un superréseau à puit quantique de configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_1$.

Lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche de GaSb en utilisant deux monocouches de cet constitue, de même on augmente l'épaisseur de la couche de AlSb en utilisant deux monocouches de cet constitue, on obtient la configuration $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ par conséquent la largeur du puit quantique et la largeur de la barrière de potentiel devient deux fois plus grand que leurs largeurs dans la configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ c'est-à-dire $L_P = 2(L_{GaSb})$ et $L_B = 2(L_{AlSb})$ (figure III.2), le gap ici est trouvé direct contrairement au cas précédente, avec une valeur d'énergie égale à 0.524 eV ce qui désigne l'influence des paramètre caractéristique (la largeur du puit quantique et la largeur de la barrière de potentiel) de superréseau sur lui-même.

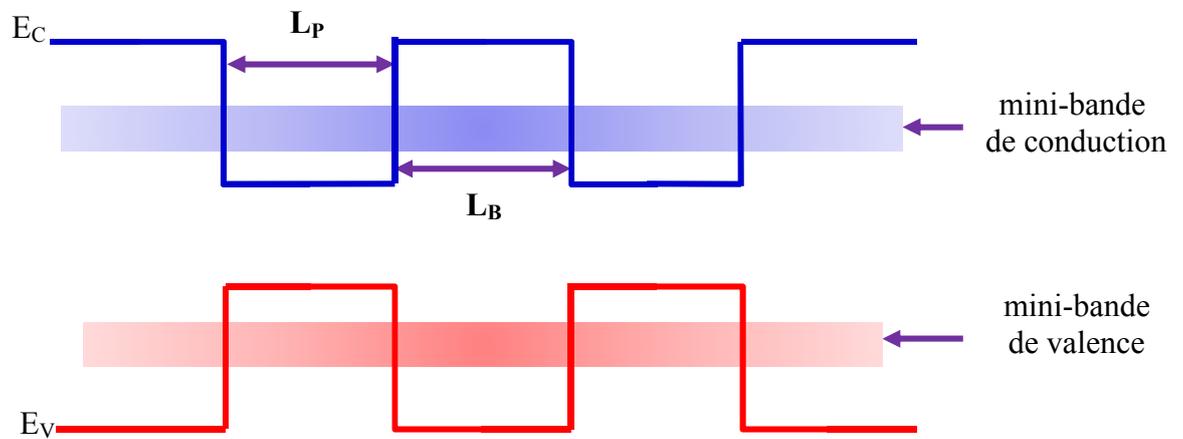


Figure III.25: Diagramme de bandes d'énergie d'un superréseau à puit quantique de configuration $(GaSb)_2/(AlSb)_2$.

Maintenant on augmente la largeur du puit quantique en utilisant trois monocouches de $GaSb$ c'est-à-dire L_P devient égale à $3(L_{GaSb})$ et en garde la largeur de la barrière de potentiel de première configuration correspondre au superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ en utilisant une monocouche de $AlSb$ c'est-à-dire L_B devient égale à L_{AlSb} on obtient la configuration $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ (figure III.26, (le gap est trouvé direct contrairement au configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, avec une valeur d'énergie égale à 0.133 eV qui est inférieur à l'énergie de gap de la configuration précédente $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ où $E_g = 0.524$ eV ce qui signifie de nouveau l'influence des paramètres caractéristiques de superréseau sur la structure.

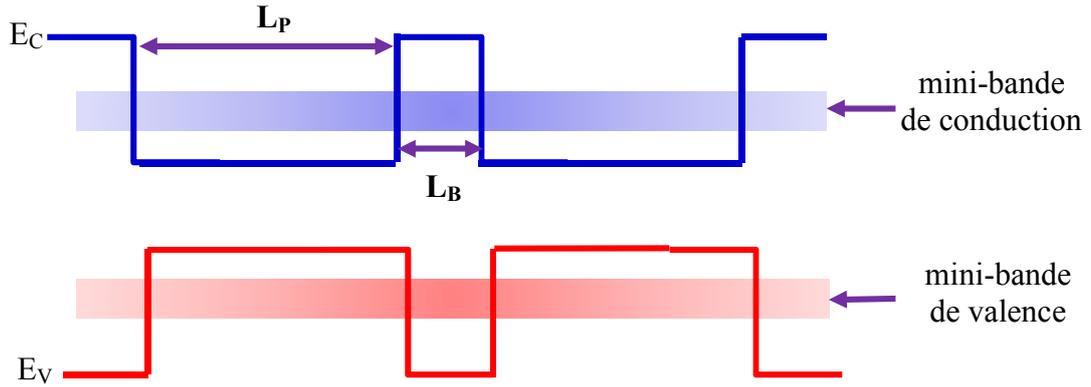


Figure III.26: Diagramme de bandes d'énergie d'un superréseau à puit quantique de configuration $(GaSb)_3/(AlSb)_1$.

Dans le cas de la configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ la largeur du puit quantique est égale l'épaisseur d'une monocouche de *GaSb* et la largeur de la barrière de potentiel est égale à l'épaisseur de trois monocouche de *AlSb* c'est-à-dire $L_p = L_{GaSb}$ et $L_B = 3(L_{AlSb})$ (figure III.27), le gap est trouvé direct contrairement au première configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, avec une energie egale à 0.830 eV , cette énergie de gap est plus grand par rapport aux énergies de gap de deux configurations précédente $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ et $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ ce qui prouvé l'influence important des paramètre caractéristiques des superréseau sur le comportement de la structure.

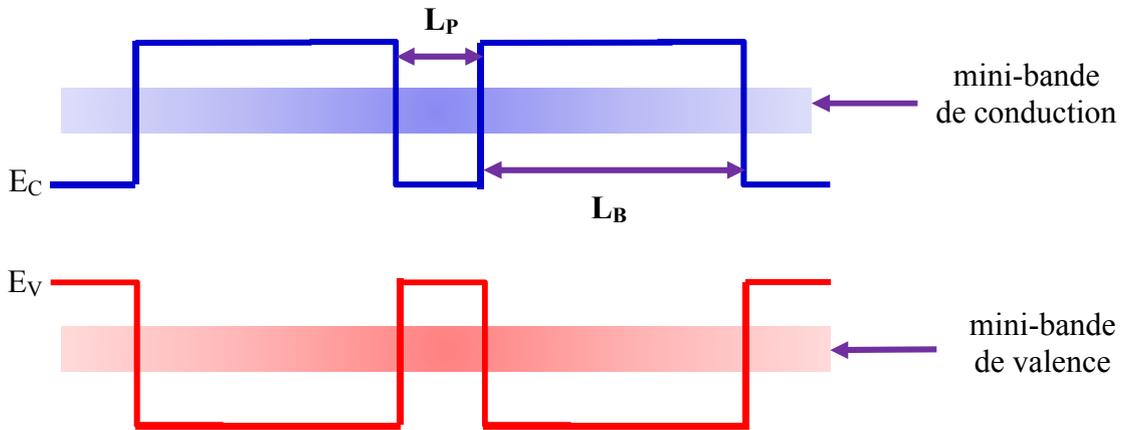


Figure III.27: Diagramme de bandes d'énergie d'un superréseau à puit quantique de configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_3$.

L'utilisation industriels de ces hétérostructures à puit quantique dans des divers domaines nécessite une connaissance concernant leurs longueur d'onde électromagnétique pour des applications technologiques optoelectroniques voir optiques. Le tableau III.8 regroupés les longueurs d'onde électromagnétique $\lambda = \frac{hc}{E_g}$ des superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ pour les quatre configurations $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ et leurs énergies de bandes interdites et domaines d'application.

Tableau III.8: Les longueurs d'onde des quatre configurations du superréseau $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ et leurs énergies de bandes interdites en (eV)

| Systeme | E_g (eV) | λ (μm) | Domaine d'application |
|---------------------|------------|-----------------------------|------------------------|
| $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ | 0.356 | 3,486 | L'infrarouge moyen |
| $(GaSb)_2/(AlSb)_2$ | 0.524 | 2,368 | L'infrarouge moyen |
| $(GaSb)_3/(AlSb)_1$ | 0.133 | 9,332 | L'infrarouge thermique |
| $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ | 0.830 | 1,495 | Le proche infrarouge |

Le proche infrarouge (0.7 μm à 1,6 μm) est la partie du spectre électromagnétique qui vient juste après le visible (couleur rouge) où l'infrarouge moyen est appartenne dans l'intervalle du spectre électromagnétique de 1,6 μm jusqu'à 4 μm dans lesquels l'infrarouge thermique appartenne dans le domaine spectral de 4 μm à 15 μm .

Ces dernières années l'utilisation du rayonnement infrarouge s'est rapidement développée dans tous les domaines de la vie, de l'industrie aux habitations. On retrouve par exemple les lampes infrarouges dans l'automobile, l'agroalimentaire, les textiles, la plasturgie mais aussi les soins du corps, le chauffage ... Les infrarouges sont très intéressants pour la vision de nuit. Dans le domaine militaire ils servent par exemple au guidage des missiles.

III.8. Conclusion:

Nous avons pu voir au long de ce chapitre, les structures cristallines et les structures des bandes d'énergies des superréseaux à puits quantique $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ pour les quatre configurations $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$. et nous avons tenté de faire le point sur les effets des paramètres caractéristiques (les largeurs des puits quantique et les largeurs des barrières de potentiel) des superréseaux sur les propriétés de lui-même et donc l'influence de ces paramètres sur le comportement physique de la structure.

Les superréseaux à puits quantique forment une famille extrêmement riche avec laquelle il est possible de moduler leur propriétés par un control structural au niveau atomique c'est-à-dire le contrôle des épaisseurs des couches utilisés. Cette richesse qui n'existe pas dans les matériaux conventionnels a permis d'obtenir des matériaux présentant des performances électroniques, optoélectroniques et optiques intéressantes.

L'utilisation des superréseaux apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications. La combinaison de deux matériaux semiconducteurs ou plus sous forme des couches alternés suivant une périodicité bien organiser, permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, est cela a fait l'objet de plusieurs étude et l'intérêt de plusieurs chercheurs.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale:

Les recherches intensives menées de part le monde au cours de ces dernières décennies ont abouti à de fructueuses découvertes aussi bien du point de vue des matériaux que de leurs propriétés ont contribué au nouvel essor que connaît les superréseaux à l'heure actuelle.

Le travail présenté dans cette mémoire est consacré au développement des propriétés structurales et électroniques des superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$. Ces nouvelles structures présentent des propriétés électroniques différentes de celles des matériaux massifs qui les constituent et sont exploitées avec succès dans la technologie moderne et ont un intérêt technologique important dans différents domaines.

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

Après une longue période de stagnation, les superréseaux a connu un regain d'intérêt et d'activité à l'échelle mondiale. Ceci a été essentiellement motivé par la découverte de nouvelles structures artificielles possédant des performances accrues. C'est dans ce contexte que se situe ce travail avec l'étude des propriétés structurales et électroniques des superréseaux à puits quantique à base des matériaux semiconducteurs III/V $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ pour les quatre configurations $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$.

Dans ce travail, on a montré que les superréseaux sont les composés les plus prometteurs pour leurs propriétés structurales et électroniques exotiques et elles sont des composés très étudiés pour des applications technologiques émergentes, elles occupent une place de choix pour l'industrie électronique moderne surtout dans la fabrication des dispositifs électroniques et optiques de taille extrêmement petite avec un rendement plus élevé.

Nous avons voire aussi que les superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ sont des composés possède une structure cristalline en couches alternés suivant une périodicité bien respecté. Les propriétés de ces superréseaux dépend d'un part du épaisseur du couches (le nombre n et m des monocouches de $GaSb$ et de $AlSb$) utilisé et d'un autre parte de propriétés des constituants de base qui forment les monocouches utilisés .

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales et électroniques des deux binaires massifs $GaSb$ et $AlSb$ dans la phase zinc-blende, nous avons trouvé que leurs valeurs des paramètres de réseau d'équilibre en bon accord avec ceux calculés par l'expérience et par d'autres techniques théoriques.

Dans l'étude des propriétés électroniques, nous avons conclu que ces binaires sont des matériaux semiconducteurs dans lesquels le $GaSb$ possède un gap d'énergie directe où le $AlSb$ possède un gap d'énergie indirecte.

Concernant les superréseaux nous avons trouvé que les paramètres des mailles des trois configurations des superréseaux $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$. sont approximativement égaux et sont plus grand environ deux fois que le paramètre de maille de superréseau $(GaSb)_1/(AlSb)_1$

Pour les propriétés électroniques des superréseaux on a prédit les structures des bandes électroniques de superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ pour les quatre configurations $(GaSb)_1/(AlSb)_1$, $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ qui au meilleur de notre connaissance n'a pas été étudié avant ni expérimentalement ni théoriquement et à partir des résultats trouvés des valeurs des énergies de gap des superréseaux $(GaSb)_2/(AlSb)_2$, $(GaSb)_3/(AlSb)_1$, $(GaSb)_1/(AlSb)_3$ nous constatons clairement que les minimums des bandes de conduction et les maximums des bandes de valence trouvent au même point de haute symétrie (Γ) donc ses matériaux aura des gaps directe au point (Γ) mais pour la configuration $(GaSb)_1/(AlSb)_1$ le gap est trouvé indirect où le minimum de la bande de conduction au point (X) et le maximum de la bande de valence se trouve au point (Γ).

Nos conclusions sur l'influence des paramètres caractéristiques des superréseaux sur les propriétés et l'influence de ces paramètres sur le comportement physique de la structure où nous avons vu que lorsque les largeurs du puit quantique changent ou les largeurs des barrières du potentiels changent ou les deux sont changés à la fois, les énergies des bandes interdites sont changés et la nature de gap par fois change aussi.

Cette étude du premier principe fait partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des superréseaux $(GaSb)_n/(AlSb)_m$ et sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

- [1] Zh.I. Alferov, R.F. Kasarinov, Inventor's Certificate No. 181737 [in Russian], Application No. 950840 (1963).
- [2] H. Kroemer, Proc. IEEE 51, 1782 (1963)
- [3] Zh.I. Alferov, V.I. Korol'kov, V.I. Maslov, A.V. Litina M.K. Krukan, A.A. Yakovenko, Fizika i Tekn. Poluprovodn. 1, 260 (1967)
- [4] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, E.L. Portnoi, M.K. Trukan, Fizika i. Tekn. Poluprovodn. 3, 1328 (1969)
- [5] I. Hayashi, IEEE Trans. Electron Devices, ED-31, 1630 (1969)
- [6] L. Esaki, R. Tsu : IBM Research Note RC-2418 (1969)
- [7] L. Esaki, R. Tsu : IBM J. Res. Develop. 14, 61 (1970)
- [8] D. Bohm : Quantum Theory (Prentice Hall,~nglewood Cliffs, N.J. 1951). 283
- [9] A.E. Blakeslee, C.F. Aliota : IBM J. Res. Develop. 14, 686 (1970)
- [10] J.M. Woodall: J. Cryst. Growth 12, 32 (1972)
- [11] R. de L. Kronig, W.J. Penney: Proc. Roy. Soc. A130, 499 (1930)
- [12] L. Esaki, L.L. Chang, W.E. Howard, V.L. Rideout: Proc. 11th Int. Conf. Phys. Semicond. Warsaw, Poland, 1972, edited by the Polish Academy of Sciences (PWNPolish Scientific Publishers, Warsaw, Poland) p. 431 (1972)
- [13] L.L. Chang, L. Esaki, W.E. Howard, R. Ludeke : J. Vac. Sci. Technol. 10, 11 (1973); L.L. Chang, L. Esaki, W.E. Howard, R. Ludeke, G. Schul: J. Va~Sci. Technol. 10, 655 (1973)
- [14] U. Gnuzminn and K. Clauseker : Appl. Phys. 3, 9 (1974)
- [15] A. Madhukar : J. Vac. Sci. Technol. 20, 149 (1982)
- [16] L.L. Chang, L. Esaki, R. Tsu : Appl. Phys. Lett. 24, 593 (1974)
- [17] L. Esaki, L.L. Chang: Phys. Rev. Lett. 33, 495 (1974)
- [18] R. Dingle, W. Wiegmann, C.H. Henry: Phys. Rev. Lett. 33, 827 (1974)
- [19] R. Dingle, A.C. Gossard, W. Wiegmann : Phys. Rev. Lett: 34, 1327 (1975)
- [20] H. Sakaki, L.L. Chang, R. Ludeke, C. A. Chang, G.A. Sai-Halasz, L. Esaki: Appl. Phys. Lett. 31, 211 (1977)
- [21] R. Dingle, H.L. Stormer, A.C. Gossard, W. Wiegmann: Appl. Phys. Lett. 33, 665 (1978)
- [22] E.E. Mendez, G. Bastard, L.L. Chang, L. Esaki, H. Morkoc, R. Fischer : Phys. Rev. B (USA).26. 7101-4 (1982)
- [23] L. L. Chang and B. C. Giessen, "Synthetic Modulated Structures" edited by I. Academic Press 2, 339 (1985)

- [24] F. Capasso, S. Sen, A. C. Gossard, A. L. Hutchinson and J. H. English, *IEEE Electron Dev. Lett.* EDL-7, 573 (1986)
- [25] F. Capasso, S. Sen, F. Beltram and A. Y. Cho, in *physics of Quantum Electron Devices*. F. Capasso, ed., Springer Verlag, Berlin, 181, (1990)
- [26] A.C. Gossard, *IEEE Journal of Quantum Electronics* QE-22, 1649 (1986)
- [27] W.G. Breiland, vapor phase epitaxy (OMVPE), *Materials Science and engineering*, R24, 241 (1999)
- [28] S.-Tong Lee, *Materials Science and Engineering* 25, 123 (1999).
- [29] H. Okoyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, *Phys. Rev.* B57, 2257 (1998).
- [30] J.C. Phillips, Ionicity of the chemical bond in crystals, *Rev. Mod. Phys.* 42 317-356. (1970)
- [31] Frank Tinjoux, mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2003).
- [32] J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* 42, 317 (1970).
- [33] N.Razik, *J.Mater, Sci.lett.*6, 1443 (1987).
- [34] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer Verlag Berlin Heidelberg 42,43 (2010)
- [35] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, H. Statz, *Properties of the thirty-two points groups*, Massachusetts Institute of Technology (1969)
- [36] Landolt. Börnstein, *Semiconductors, physics of III-V, II-VI and I-VII compounds*, Springer Verlag Berlin, (1982)
- [37] A.S. Povarenykh, *Crystal chemical classification of materials*, éd. New York-London (1972).
- [38] P. Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. Leeds University, UK, 2nd Ed. 243-244 (2005)
- [39] Charles P. Poole, Jr. Frank J. Owens, *introduction to nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 226, (2003)
- [40] Charles P. Poole, Jr. Frank J. Owens, *introduction to nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 237, (2003)
- [41] N. Sekkal, thèse de doctorat d'état « Electron et positron dans les superréseaux bidimensionnels » (1997).
- [42] P. Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. Leeds University, UK, 2nd Ed. 8, (2005)
- [43] P. Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics of Semiconductor Nanostructures*. Leeds University, UK, 2nd Ed. 9, (2005)

-
- [44] C.G. Van De Wall, neugebauer J. Universal Alignment of Hydrogen Levels in Semiconductors, Insulators and Solutions Nature 423, 626-628, (2003)
- [45] S.H. Wei, A. Zunger, Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals, *App1. Phys. Lett.*, 72, no. 16, 2011–2013, (1998)
- [46] E. L. Ivchenko, G.E. Pikus, *Superlattices and Other Heterostructures*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3-4, (1995, 1997)
- [47] G. Allan, G. Bastard, N. Boccaro, M. Lannoo and M. Voos, *Heterojunctions and Semiconductor Superlattices*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 4-5, (1986)
- [48] E.E. Mendez, K. von Klitzing, *Physics and Applications of Quantum Wells and Superlattices*, Plenum Press, New York, 4-5-6, (1987)
- [49] R. Tsu, *Superlattice to Nanoelectronics*, Elsevier Ltd, 2-3-34, (2005)
- [50] J.N. Schulman, T.C. McGill: *App1. Phys. Lett.* 34, 883 (1979)
- [51] G. Bastard: *Phys. Rev. B*, 25, 7584 (1982)
- [52] Y. Guldner, G. Bastard, J.P. Vieren, M. Voos, J.P. Faurie, A. Million, *Phys. Rev. Lett.* 51, 907 (1983)
- [53] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. New York ; London : Harcourt College Publishers, (1976).
- [54] E.E. Mendez, G. Bastard, L.L. Chang, L. Esaki, H. Morkoc, R. Fischer: *Phys. Rev. B (USA)* .26,7101-4 (1982)
- [55] G. Bastard, J. A. Brum, *IEEE Quant Elect* 22, 1625 (1986)
- [56] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* 28, 1049 (1926).
- [57] P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, 123, 714 (1929).
- [58] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [59] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 89 (1928).
- [60] V. Fock. *Z. Phys.*, 61, 126, (1930).
- [61] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. “Erratum: Generalized gradient approximation made simple”. *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396-1397 (1997).
- [62] L.H. THOMAS. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23, 542 (1928).
- [63] E. FERMI. *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [64] P.A. M. DIRAC. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [65] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 81, 385 (1951).
- [66] K. Schwarz *Phys. Rev. B*, 5, 2466 (1972).
- [67] W. Kohn et P. Vashista, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).

- [68] R. Gáspár, *Acta Phys. Hung.*, 3 263-85 (1954).
- [69] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, *Magnetism and electronic structure of Crystals*, édité par Springer-Verlag (1992).
- [70] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 864, 136 (1964).
- [71] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [72] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566 (1980).
- [73] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. *Phys. B34*, 8391 (1986).
- [74] C. G. Broyden. *Math. Comp*, 19, 577 (1965).
- [75] O.K. Andersen, *Solid State Commun.* 13, 133 (1973).
- [76] W.R.L Lambrecht and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 34, 2439(1986).
- [77] G.W. Fernando, B.R. Cooper, M.V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, *Phys.Rev. Lett.* 56, 2299 (1986).
- [78] S. Savrasov and D. Savrasov, *Phys. Rev. B* 46, 12181 (1992).
- [79] M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, 1537 (1988).
- [80] S. Y. Savrasov *Phys. Rev. B* 54 16470 (1996).
- [81] B. P. Burton, J. E. Osburn and A. Pasturel *Phys. Rev. B* 45 7677 (1992)
- [82] V. Fiorentini, M. Methfessel and M. Scheffler *Phys. Rev. B* 47 13 353 (1993)
- [83] K. H. Weyrich *Phys. Rev. B* 37 10 269 (1987).
- [84] S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov and O. K. Andersen *Phys. Rev. Lett.* 72 372 (1994).
- [85] K. Hummler and M. Fähnle *Phys. Rev. B* 53 3272 (1996)
- [86] Hummler K and M. Fähnle *Phys. Rev. B* 53 3290 (1996)
- [87] P. Uebele, K. Hummler and M. Fähnle *Phys. Rev. B* 53 3296 (1996)
- [88] WIEN 2K, développé par l'Institut de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Technologie de Vienne (Autriche). P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, *Wien 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Edité par karlheinz Schwarz, Techn. Universität (Autriche), ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [89] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *solid state physics*, Copyright © by harcourt, Inc (1976).
- [90] S. Savrasov and D. Savrasov, *Phys. Rev. B* 46, 12181 (1992).
- [91] S. Y. Savrasov *Phys. Rev. B* 54 16470 (1996).
- [92] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 864, 136 (1964).
- [93] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [94] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [95] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [96] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 46 12947 (1992).

- [97] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 1257 (1978).
- [98] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 16, 354 (1966).
- [99] E. O. Kane, *Phys. Rev.* 146, 558 (1966).
- [100] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, *journal of applied physics.*, Vol 89, No 11, 1 june (2001).
- [101] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-74369-0 (2009).
- [102] Herbert Kroemer, *The 6:1 A family (InAs, GaSb, AlSb) and its hétérostructures*, *Physica E* 20 196 (2004)
- [103] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61, 4869 (1987).
- [104] J. Chelikowsky and M. L. Cohen *Phys. Rev B* 14, 552 (1976).
- [105] Rashid Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. Javad Hashemifar, Hadi Akbarzadeh, *Physica B* 403, 1876 (2008).
- [106] S. N. Rashkeev and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 63, 165212 (2001).