



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



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- KAANEB Denia
- MEDDAH Nor el houda

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nanostructures Semiconductrices

Intitulé

Etude des propriétés structurales et électroniques d'une nanostructure
semiconductrices à puits quantique (un superréseau II-VI) $(\text{ZnS})_n/(\text{ZnSe})_n$ ($n=1$ et 2).

Devant le jury composé de :

Président	M ^r . HADJ ZOUBIR Miloud	MAA. C. Universitaire de Tissemsilt
Directeur de thèse	M ^r . MERABET Mostefa	MCA. C. Universitaire de Tissemsilt
Examineur	M ^r . BOUMIA Lakhdar	MAA. C. Universitaire de Tissemsilt

Année universitaire : 2015/2016

DEDICACES

Ce travail est dédié:

À nos chers parents pour leurs aide et leurs

Soutien continuel.

À nos frères.

À nos sœurs.

À tous les membres de nos familles.

À tous qui nous soutenu

Fatima, Hassiba, Oualid.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le bon Dieu de nous avoir donné la force et le courage nécessaire afin d'accomplir ce mémoire.

Nous remercions *Monsieur Merabet Mostefa*, Maître de conférence au centre universitaire de Tissemsilt, pour les efforts qu'il nous 'a cessé de fournir, constamment, pour nous aider, nous orienter et nous soutenir dans la réalisation de ce travail. Son brillant esprit scientifique et sa grande disponibilité ont été déterminants pour faire aboutir cette tâche à son terme.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à *Monsieur HADJ ZOUBIR Miloud*. Maître assistant au centre universitaire de Tissemsilt pour avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.

Egalement, remerciements *Monsieur BOUMIA Lakhdar*, Maître assistant au centre universitaire de Tissemsilt. Pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Finalement, nos remerciements vont également à toute personne ayant contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail. En Particulier, Professeur *Salah Eddine BENALIA*. Maître de conférence au centre universitaire de Tissemsilt,

Nor el houda, Denia.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية للمركبات الثنائية ZnS و ZnSe و شبكتها الممتازة $(ZnS)_n/(ZnSe)_n$ (الهياكل ذات الأبار الطاقوية المكعبة) للتكوينين ($n = 1,2$) في مرحلة (Zinc-Blende). وتستخدم طريقة الحساب على أساس (FP-LMTO). طاقة التحويل و الترابط والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) وقد استخدمنا تقريب (LDA). الخواص البنيوية للمركبات الثنائية ZnS و ZnSe موافقة للمعطيات التجريبية و النظرية المتوفرة. كما قمنا بمناقشة و بمقارنة النتائج المحصل عليها مع النتائج التجريبية و النتائج النظرية الأخرى و من بين النتائج المهمة التي حصلنا عليها هي أن : طول الشبكة التناظرية $a_{2,2}$ أكبر مرتين من $a_{1,1}$. و قد قمنا أيضا بحساب بنية طاقوية (Structure de bande) للثنائيات ZnS و ZnSe و شبكتها الممتازة , لهم عصابة طاقوية ممانعة مباشرة (Gap direct). تجدر الإشارة إلى أن العصابة الطاقوية الممانعة المباشرة لها أهمية كبيرة لعمليات الانتقال الضوئية و يمكن أن تكون مفيدة لتصميم الليزر ذو الأبار الطاقوية المكعبة.

الكلمات المفتاحية :

الكثرونك, بنيوي, FP-LMTO, الشبكة الممتازة, ZnS, ZnSe.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés : structurales, électronique pour les composés binaire **ZnS** et **ZnSe** et leur superréseaux $(\text{ZnS})_n/(\text{ZnSe})_n$ pour les deux configurations ($n = 1$ et 2) dans la phase zinc-blende.

En utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) L'énergie d'échange et de corrélation basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est décrite dans l'approximation de la densité locale (LDA).

Les propriétés structurales calculées de composés **ZnS** et de **ZnSe** sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Parmi les principaux résultats trouvés pour les superréseaux, nous avons le paramètre $a_{2,2}$ ($\text{SR}_{(2-2)}$) qui est deux fois plus grand que $a_{1,1}$ ($\text{SR}_{(1-1)}$) .

Nous avons également effectué des calculs de structure de bande pour les composés binaire **ZnS** et **ZnSe** et de leur superréseaux $(\text{ZnS})_n/(\text{ZnSe})_n$.

D'après les résultats des propriétés électroniques, nous constatons que les matériaux **ZnS** et **ZnSe** et leurs superréseaux ont la valeur du gap direct, qui ont une grande importance pour les transitions optiques et pourrait être utile pour la conception des lasers à puits quantique.

Mots clés :

Electronique, Structure, FP-LMTO, Superréseau, ZnS, ZnSe.

Abstract:

In this work, We present the results of study of the structural and electronic properties of binary **ZnS** and **ZnSe** compounds and their $(\text{ZnS})_n/(\text{ZnSe})_n$ superlattices (SLs) for the two configurations ($n = 1, 2$) in zinc-blende phase.

The computational method is based on the full-potential linear muffin tin orbitals method (FP-LMTO). The exchange and correlation potential is treated with the local density approximation (LDA).

The calculated structural properties of **ZnS** and **ZnSe** compounds are in good agreement with available experimental and theoretical data. Among the main results for the Superlattices found: that the parameter $a_{2,2}$ (SLs₍₂₋₂₎) is twice larger than $a_{1,1}$ (SLs₍₁₋₁₎).

We have also carried out band-structure calculations for the binary **ZnS** and **ZnSe** compounds and their $(\text{ZnS})_n/(\text{ZnSe})_n$ superlattices (SLs).

From the results of the electronic properties, we find that the parent material **ZnS** and **ZnSe** and their superlattices have a direct band gaps. It may be noted that the character of the band gap of the superlattices is of great importance for optical transitions and could be useful for the design of quantum well lasers.

Keywords:

Electronic, Structure, FP-LMTO, superlattices, ZnS, ZnSe.

Table des Matières

Introduction générale	01
Bibliographie de l'introduction générale.....	03

Chapitre I :

Généralités sur les structures à puits quantiques

Introduction.....	04
I-1-Les nanostructures semiconductrices à base II-VI	04
I-2-Les briques de bases.....	04
I-2-1-Qu'est-ce qu'un semiconducteur ?.....	04
I-2-2-Généralités sur les semiconducteurs II-VI.....	06
I-2-2-1-Propriétés physiques des semiconducteurs II-VI.....	07
I-2-2-1-1-Propriétés structurales.....	07
I-2-2-1-2-Propriétés électroniques.....	08
I-3-Les hétérostructures quantiques.....	10
I-4-Les puits quantiques à bases II-VI.....	11
I-4-1-Définition des puits quantiques.....	12
I-4-2- Les types des puits quantiques.....	13
I-5-Les Multipuits quantiques.....	14
I-5-1-Multipuits quantique non couplés.....	15
I-5-2-Multipuits quantique couplés.....	16
I-6-Superréseaux à puits quantiques.....	17
I-7- Les applications des nanomatériaux semiconductrices II-VI.....	18
Conclusion.....	19
Bibliographie de chapitre I.....	20

Chapitre II :

Méthodes de Calcul

Introduction.....	24
II-1- Instructions et Fonctions de base	25
II-2- Repères Historiques	27
II-2-1- Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT.....	27
II-2-2- Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	27

II-2-3- Approximation de Hartree (des électrons libres)	28
II-2-4- Approximation de Hartree-Fock	28
II-2-5- Principe de la théorie fonctionnelle de la densité	29
II-2-6- Equations de Kohn et Sham.....	30
II-2-7- Approximation de la densité locale (LDA).....	31
II-2-8- La self-consistance dans les calculs de la DFT.....	32
II-3- La méthode Linéaire Muffin - Tin Orbitale LMTO	32
II-3-1- Sphères Muffin-tin.....	32
II-3-2- Calcul de la densité de charge	33
II-3-3- Harmoniques sphériques.....	33
II-3-4- Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	34
Conclusion.....	35
Bibliographie de chapitre II	36

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction.....	38
Les détails du calcul	38
III-1-Propriétés physiques des matériaux massifs.....	41
III-1-1-Propriétés structurales.....	42
III-1-2-Propriétés électroniques.....	45
III-1-2-1-Structure de bande.....	45
III-2- Propriétés physiques des superréseaux.....	50
III-2-1-Propriétés structurales	52
III-2-2-Propriétés électroniques.....	53
Conclusion.....	56
Bibliographie de chapitre III.....	57
Conclusion générale.....	60

LISTES DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I-2-1-1 :	Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semiconducteurs et métaux.	05
Figure I-2-1-2:	Schéma de la bande de valence, bande de conduction, le gap direct et le gap indirect. La bande de conduction du semiconducteur à gap direct est montrée avec une ligne continue, alors que la bande de conduction du semiconducteur à gap indirect est montrée avec une ligne discontinue.	06
FigureI-2-2-1-1 :	Structures cristallographiques des composés Semiconducteurs II-VI : a : sphalérite, b : wurtzite.	08
FigureI-2-2-1-1 :	Bande interdite des Semiconducteurs II-VI en fonction du paramètre de Maille.	09
Figure I-3 :	Classification des systèmes à faibles déformations, et transformation de la densité d'états.	11
Figure I-4-1-1:	(a) : PQ carré de largeur L_z et de hauteur V_0 ; (b) : Couche d'un matériau semiconducteur A possédant un gap inférieur à celui du matériau semiconducteur B.	12
Figure I-4-1-2:	Quantification des niveaux d'énergie dans un puits quantique.	13
Figure 1-4-2 :	Représentation des différents types de puits quantiques.	13
Figure I-5-1 :	Structure à multipuits quantiques (MPQ ou MQW multiple quantum Wells).	14
Figure I-5-2 :	Structure à multipuits quantique.	15
Figure I-5-1-1 :	structure périodique à multipuits quantique non couplés.	16
Figure I-5-2-1 :	structure périodique à multipuits quantiques couplés.	16
Figure I-6:	Superréseau à puits quantiques.	17
Chapitre II		
Figure II-3-1:	Potentiel Muffin-Tin	33

Chapitre III

Figure III-1 :	La structure cristalline pour ZnS et ZnSe.	41
Figure III-I-1-1:	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnS	43
Figure III-I-1-2:	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnSe	43
Figure III-I-2-1-1:	Structure de bande électronique du ZnS .	46
Figure III-I-2-1-2:	Structure de bande électronique du ZnSe .	47
Figure III-II-1 :	La structure cristalline pour le superréseau (ZnS)₁/(ZnSe)₁	51
Figure III-II-2 :	La structure cristalline pour le superréseau (ZnS)₂/(ZnSe)₂	51
Figure III-II-1-1:	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de (ZnS)₁/(ZnSe)₁ .	52
Figure III-II-1-2:	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de (ZnS)₂/(ZnSe)₂ .	53
Figure III-II-2-1:	Structure de bande de superréseau (ZnS)₁/(ZnSe)₁ le long des direction des hautes symétries dans la zone de Brillouin.	54
Figure III-II-2-2:	Structure de bande de superréseau (ZnS)₂/(ZnSe)₂ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin.	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I-2-3:	Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.	07
Tableau I-2-3-1-2 :	Paramètres de maille des différents composent semiconducteurs ZnS et ZnSe dans la phase cubique et wurtzite.	10
Chapitre III		
Tableau III-I-1:	Les paramètres structuraux d'équilibres (pour notre calcule).	43
Tableau III-I-2:	Les Valeurs des importants paramètres structuraux obtenues pour le binaire ZnS .	44
Tableau III-I-3:	Les Valeurs des importants paramètres structuraux obtenues pour le binaire ZnSe .	44
Tableau III-I-2-1:	L'énergie d'équilibre pour notre travail.	45
Tableau III-I-2-2:	Les Valeurs des importants gaps (eV) du ZnS et ZnSe .	48
Tableau III-II-1 :	Le paramètre du réseau a, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 des deux configurations (1,1) et (2,2) du ZnS/ZnSe .	53
Tableau III-II-2:	Les énergies de bandes les deux configurations SLs (1.1) et SLs (2.2).	56

Introduction générale

Au cours des deux dernières décennies de la vingtaine siècle, de l'avancée surprenante dans les techniques de croissance minces épitaxiales de film, ont conduit à la fabrication de structures semiconductrices en couches avec des épaisseurs jusqu'aux des dimensions atomiques [1]. Ces structures, appelées hétérostructures ont reçu beaucoup de concentration en raison de leur possibles applications dans les domaines tels que électroniques et optiques [2]. Parmi ces nouvelles structures, nous citons les superréseaux, qui est une hétérostructure périodique formée par deux types de matériaux semiconducteurs, l'un des deux types agit comme un puits quantique et l'autre agissant comme une barrière quantique, les porteurs de charges sont confinés pour n'avoir que deux degrés de liberté si cette barrière est assez large et trois degrés de liberté si cette barrière est mince [3]. Les premières études sur ces matériaux ont été débutées en 1970 par Esaki et Tsu [4]. La structure est croit par une alternance de puits et barrière de telle sorte que les couches de matériau sont tous bien L_w de largeur et les couches de barrière sont toutes de largeur L_b . Le superréseau est donc une structure périodique de période $d = L_w + L_b$. La périodicité artificielle créée en superréseaux conduit à l'adaptation de certaines propriétés des matériaux [5, 6].

La présence de ces couches ultraminces provoque l'effet de taille quantique lorsque les dimensions des couches sont comparables à la longueur d'onde de de Broglie des porteurs de charge [7]. Cette nouvelle influence à un grand intérêt dans les application à la fois fondamentale et dispositifs. Particulièrement les structures semiconductrices multicouches II-VI. Grace à leurs caractéristiques de la variation des largeurs de bande interdite directe, qui couvrent la gamme du spectre visible [8].

La prédiction des propriétés électroniques de ces nouveaux matériaux est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Dans ce cadre, plusieurs méthodes de calcul ont été développées et en particulier, les méthodes ab-initio (*the first principles*) [9], qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et électroniques des systèmes plus complexes.

Afin de profiter pleinement des propriétés du massifs ZnS, ZnSe et le superréseau $(ZnS)_n/(ZnSe)_n$ (n nombre de monocouches varié de $1 \sim 2$), une étude théorique des propriétaires est nécessaire. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de premier principe qui a prouvé qu'une des méthodes les plus précises pour le calcul. En utilisant pour la première fois la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'organisation de notre travail est la suivante :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous présentons les notions fondamentales liées aux matériaux semiconducteurs II-VI ainsi que les structures à puits quantiques.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit la méthode employée et les détails de calculs.
- ✓ Résultats et discussions de la structure et les propriétés électroniques de **ZnS** et **ZnSe** massif et le superréseau (SLs) **(ZnS)_n/(ZnSe)_n** sont présentés dans le troisième chapitre.

Enfin, ce travail est achevé par une brève conclusion.

Bibliographies d'introduction général:

- [1] See, for example, Tow-Dimensional Systems, Heterostructures and Superlattices Springer Series in Solid State Science VOL. 53, (Springer-Verlag, Berlin 1984).
- [2] L. Esaki, IEEE J. Quantum Electron. 22. 1611(1986).
- [3] MERABET Mostefa. Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux (GaP) n/(AlP) n et (BP) n/(BAs) n par la méthode du premier principe (FP-LMTO).DJILLALI LIABES, SIDI BELABBES.2012-2013.
- [4] L. Esaki et R. Tsu, IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970).
- [5] C. Weisbuch and B. Vinter, Quantum Semiconductors Structure, Academic Press. San Deigo. C.A. 1991.
- [6] A. Yariv, Quantum Electronic, 3rd edition, John Wiley & Sons .New York , 1989.
- [7] R. Dingle, Festkorperprobleme XV, 21(1975).
- [8] G. Bauer, H. Krenn, Contempor. Phys. 32 (1991) 383 (For a review).
- [9] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree- Fock ab- initio treatment of crystalline systems, Springer- Verlag, (1986).

Chapitre I :

Généralités sur les structures à puits quantiques

Introduction :

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques ou nano-objets. Le développement des nanotechnologies recèle un potentiel considérable d'avancées des connaissances et de transformations positives dans notre vie quotidienne : modernes outils de diagnostic médical, remèdes mieux ciblés notamment pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves comme le Sida.

Nous assistons de nos jours à un saut de progrès technologique dans des différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et des techniques de traitement de ces derniers. Ces techniques sont, en général, basées sur des méthodes de calcul. Aux côté de la théorie, c'est un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physique.

I-1 /Les nanostructures semiconductrices à base II-VI :

Au cours des trente dernières années, les chercheurs ont appris à structurer la matière à l'échelle du nanomètre, en particulier pour les besoins de la microélectronique. Rappelons qu'un nanomètre, c'est un milliardième de mètre, c'est -à-dire cinquante mille fois plus petit que le diamètre d'un cheveu. On parle donc ici d'une échelle extrêmement petite, de l'ordre de quelques distances inter-atomiques au sein des molécules ou des corps solides. A l'échelle du nanomètre, les propriétés physiques sont très différentes de celles qui sont observables dans notre monde macroscopique et sont gouvernées, pour l'essentiel, par la mécanique quantique. Ces « nanostructures semiconductrices » nous ouvrent des perspectives d'application originales et importantes, grâce à leurs propriétés très particulières.

I-2/Les briques de bases :**I-2-1/Qu'est-ce qu'un semiconducteur ?**

Les matériaux sont présentés dans de multiples domaines et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour.

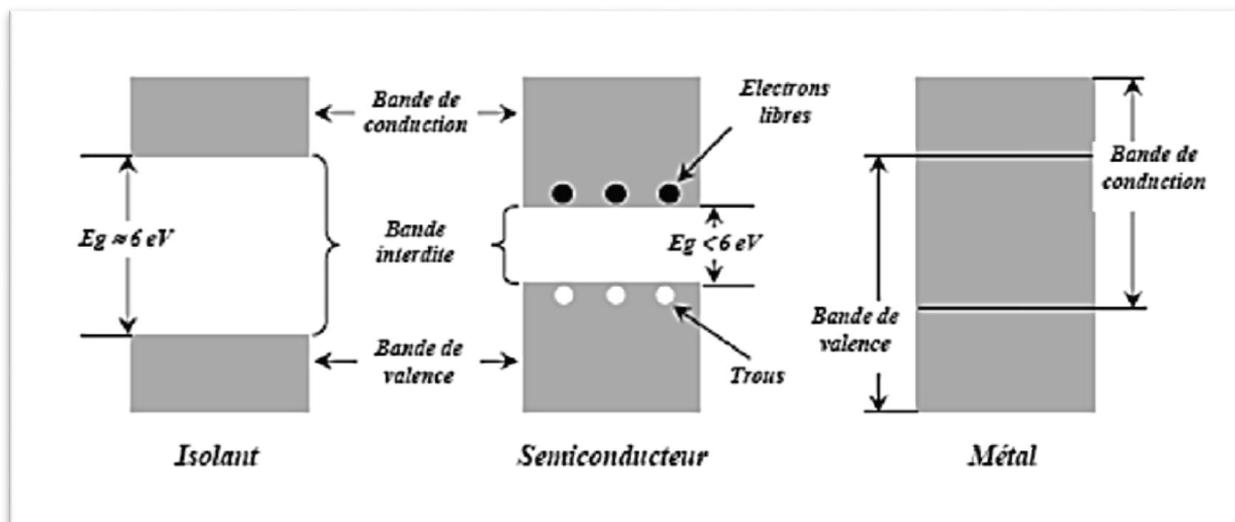


Figure I-2-1-1 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semiconducteurs et métaux.

Selon la conductivité électrique on différencie trois types de matériaux : les isolants, les conducteurs et les semiconducteurs. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T = 0\text{K}$ un semiconducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semiconducteurs varie entre $10^{-3}\Omega\text{cm}$ et $10^9\Omega\text{cm}$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6}\Omega\text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22}\Omega\text{cm}$.

Les semiconducteurs sont appelés cristaux de valence à cause de la liaison chimique qui réalise la cohésion du matériau. La conductivité électrique désigne la capacité d'un corps à conduire un courant électrique lorsqu'une tension lui est appliquée. C'est l'une des propriétés physiques qui varie le plus d'un corps à l'autre. Des métaux, tels que le cuivre, l'argent et l'aluminium, sont d'excellents conducteurs. Au contraire, des isolants tels que le diamant et le verre sont de mauvais conducteurs. Aux basses températures, les semiconducteurs purs se conduisent comme des isolants. À des températures élevées ou en présence d'impuretés ou de lumière, la conductivité des semiconducteurs s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

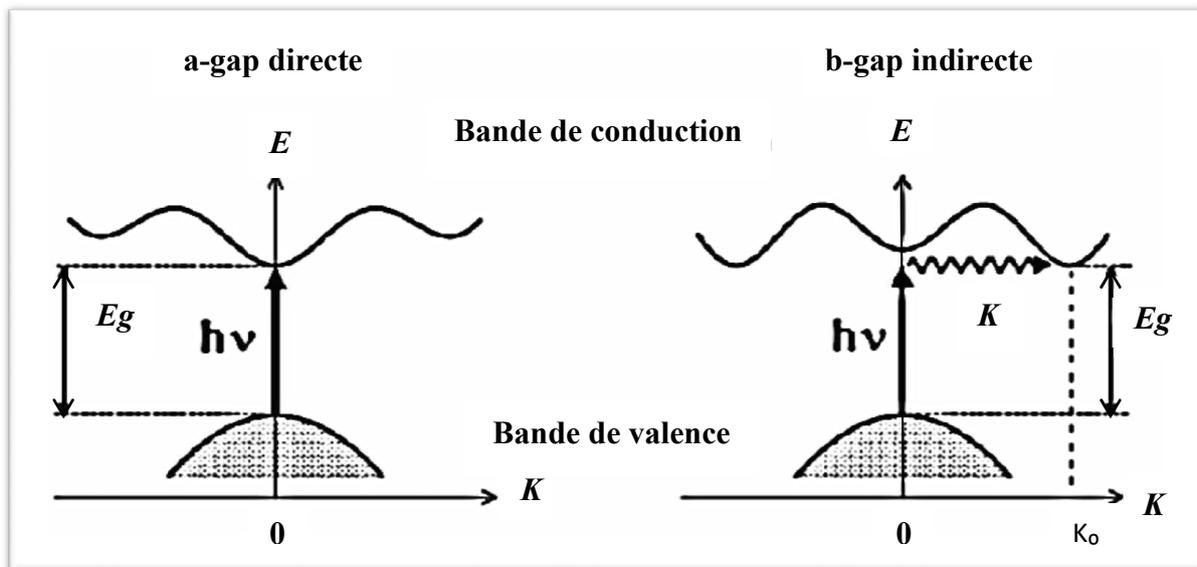


Figure I-2-1-2: Schéma de la bande de valence, bande de conduction, le gap direct et le gap indirect. La bande de conduction du semiconducteur à gap direct est montrée avec une ligne continue, alors que la bande de conduction du semiconducteur à gap indirect est montrée avec une ligne discontinue.[1]

Les semiconducteurs sont réalisés soit à partir des éléments de la colonne IV (C, Ge, Si...) ou par combinaison d'élément des colonnes III et V (GaAs, AlAs, InSb...) ou encore des colonnes II et VI (ZnS, ZnSe, CdTe...).

Nous nous intéresserons aux éléments des colonnes II et IV de la classification périodique des éléments de Mendeleïev.

I-2-2/Généralités sur les semiconducteurs II-VI :

Les semiconducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau I-2-2) [2].

Tableau I-2-2: Eléments chimiques du tableau Mendeleïev des colonnes II et VI.

Colonne I A-B	Colonne II A-B	Colonne III B	Colonne IV B	Colonne V B	Colonne VI B	Colonne VII B
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵

Configuration électronique étant : $[Zn] = [Kr]4d^{10} 5s^2$. L'atome de soufre est de type VI. Sa configuration électronique étant : $[S] = [Ne] 3s^2 3p^4$, il possède six électrons de valence sur des orbitales *s* et *p* et l'atome de Sélénium possède six électrons de valence sur des orbitales *s* et *p* : $[Se] = [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$. La liaison de ZnS résultante de l'hybridation *sp* des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionicité. La nature de la liaison entre le soufre et du sélénium et de (2 anions) très électronégatif et le zinc (Zn+2 cations) très électropositif est ion-covalente.

L'élément Zn sur son dernière orbitale *s* contre 4 sur les orbitales *s* et *p* de l'élément IV (S et Se). La liaison II-VI est une liaison covalente. En plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence d'électronégativité entre l'anion (Se et S) et le cation (Zn). Les semiconducteurs II-VI ayant des propriétés intéressantes pour des applications optiques dues aux larges bandes interdites et aux fortes interactions coulombiennes qu'ils possèdent.

I-2-2-1/Propriétés physiques des semiconducteurs II-VI :

I-2-2-1-1/Propriétés structurales :

Les semiconducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type sphalérite (phase bêta) et la structure hexagonale du type wurtzite (phase alpha), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [2].

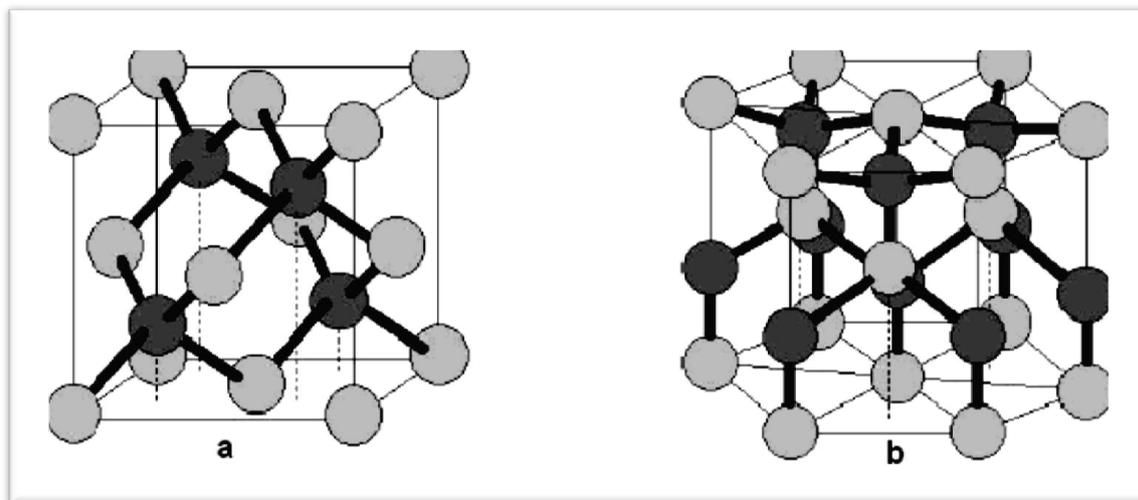


Figure I-2-2-1-1: Structures cristallographiques des composés semiconducteurs II-VI:
a: sphalérite, b: wurtzite [3].

Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [4].

Structure sphalérite (Zinc-Blinde) :

A chaque nœud sont associés deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube.

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique. [5]

Structure wurtzite :

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (Figure 1-2-2-1-1-b). La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie du groupe d'espace hexagonal [5].

I-2-2-1-2/Propriétés électroniques :

Les semiconducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [6].

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 [7-8].

Les composés II-VI sont des semiconducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [9,10]. Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. L'ensemble des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux semiconducteurs sont généralement affectés par le confinement énergétique induit par la taille nanométrique des cristallites. Les nanocristaux de semiconducteurs II-VI manifestent un changement important de leurs propriétés lorsque leur taille se rapproche de celle des molécules [11,12].

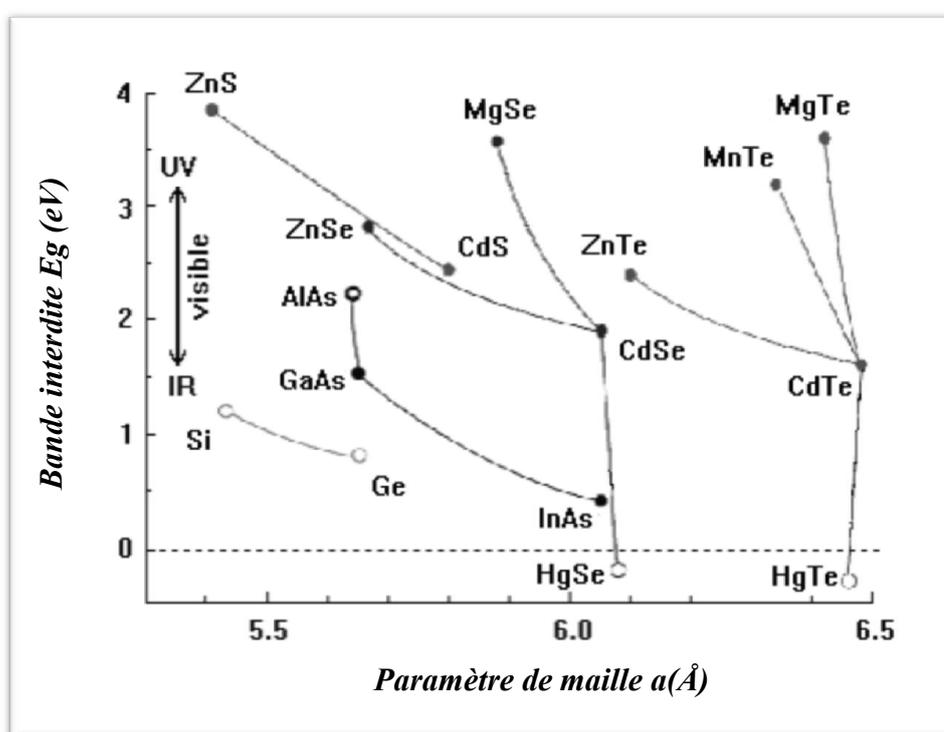


Figure. I-2-2-1-2: Bande interdite des Semiconducteurs II-VI en fonction du paramètre de maille [13].

Tableau I-2-2-1-2 : Paramètres de maille des différents composés semiconducteurs ZnS et ZnSe dans la phase cubique et wurtzite [14, 15, 16, 17, 18].

composé	Zinc Blende	Eg (eV)	Wurtzite	
	a(Å)		a(Å)	c(Å)
ZnS (sulfure de zinc)	5.409[14, 15]	3.741[14]	3.823[16]	6.253[16]
ZnSe(sélénure de zinc)	5.668[16, 17]	2.721[18]	3.886[16]	6.625[16]

I-3/ Les hétérostructures quantiques :

Les hétérostructures semiconductrices ont déjà valu plusieurs prix Nobel à leurs inventeurs. Derniers en date, Z. Alferov[19] et H. Kroemer[20] se sont vus récompenser en 2000 pour avoir « développé des hétérostructures semiconductrices employées dans les domaines de l'électronique ultrarapide et de l'optoélectronique », selon les termes du comité Nobel. Les hétérostructures « quantiques » sont quant à elles apparues à la fin des années 70. Le principe reste ici le même, à ceci près qu'on va à présent structurer la matière à l'échelle du nanomètre de façon à voir apparaître des effets quantiques. Parmi les exemples les plus célèbres, on peut citer le super-réseau, qui est une sorte de millefeuille, constitué d'un empilement périodique G/P/G/P. De couches semiconductrices de grande bande interdite (G) et de petite bande interdite (P) de quelques nanomètres d'épaisseur. Les superréseaux possèdent des propriétés de conduction électrique très particulières, dont la découverte a valu le prix Nobel 1973 à L. Esaki. On peut aussi jouer à confiner les électrons dans des nanostructures. L'exemple le plus simple, déjà cité, est le puits quantique G/P/G constitué par une couche mince P, d'épaisseur nanométrique, placée au sein d'un matériau G de plus grande bande interdite. Un électron de conduction, placé dans le puits quantique, est confiné selon une direction de l'espace, mais reste libre de se déplacer dans les deux autres dimensions. Similairement dans les fils quantiques ou les boîtes quantiques, l'électron est confiné selon deux dimensions ou trois dimensions. Dans le cas des boîtes quantiques, l'électron est confiné dans toutes les directions ; cette situation est tout à fait analogue au cas de l'électron piégé au voisinage du noyau dans un atome. Dans le cas des boîtes quantiques, un système présentant (comme l'atome) des états électroniques discrets, bien séparés en énergie. H. Kroemer [20] et Zh. I. Alferov [21] ont proposé le concept d'hétérostructure de manière à bloquer les porteurs.

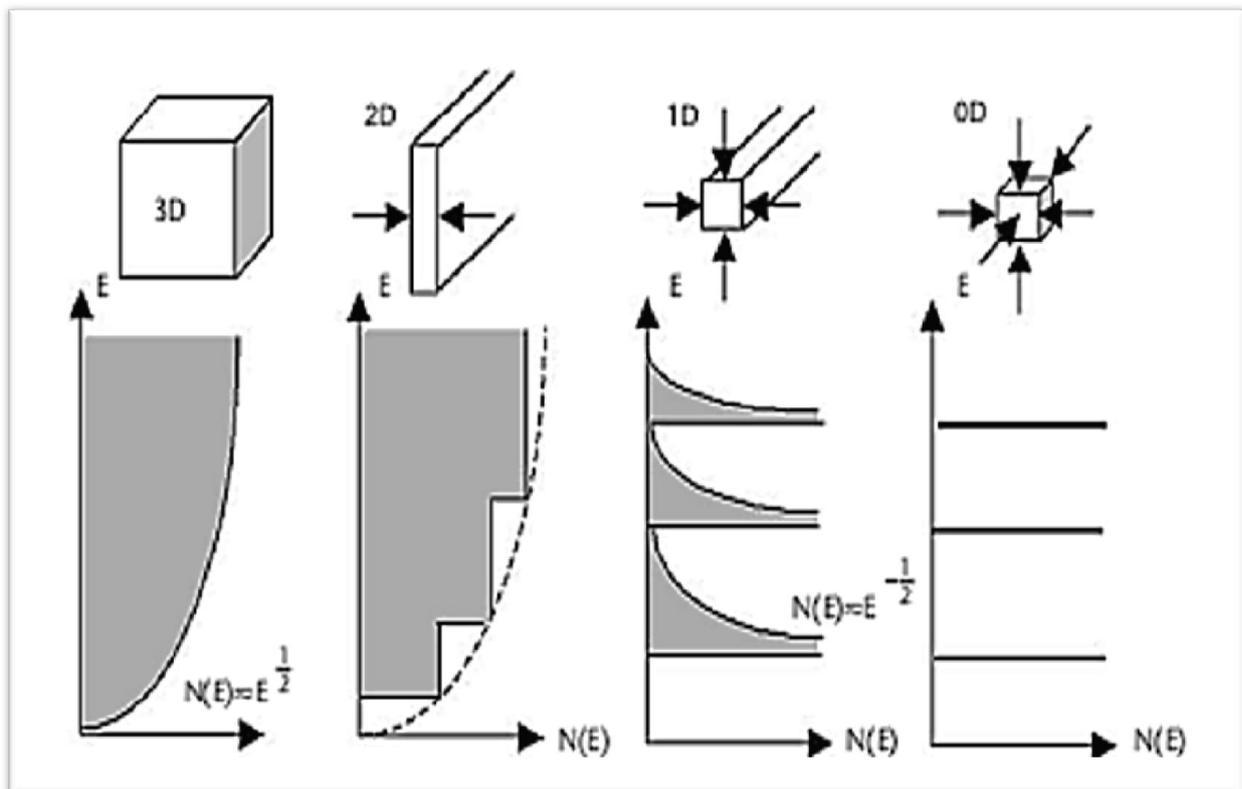


Figure I-3 : Classification des systèmes à faibles dimensions, et la transformation de la densité d'états.

il est classé comme suit:

- ✓ Trois dimensions, ex. matériau à l'état massif ;
- ✓ Deux dimensions, ex. films minces ou puits quantiques;
- ✓ Unidimensionnelle, ex. fils quantiques ;
- ✓ Zéro-dimensionnel, ex. boîtes quantiques.

I-4/Les puits quantiques à base II-VI:

Dans un puits quantique (structure 2D), les porteurs de charges voient leur déplacement discrétisé suivant l'axe de croissance (noté z) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan (x, y).

I-4-1/Définition des puits quantiques :

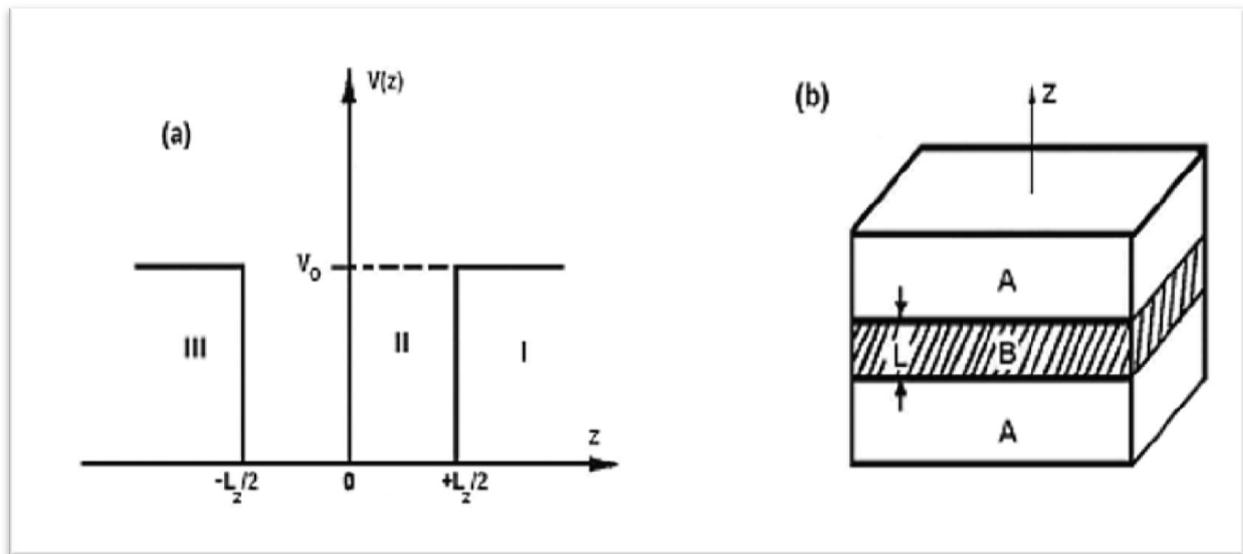


Figure I-4-1-1: (a) : PQ carré de largeur Lz et de hauteur V_0 ; (b) : Couche d'un matériau semiconducteur A possédant un gap inférieur à celui du matériau semiconducteur B.

Un puits quantique (PQ) est obtenu en faisant croître une couche d'un matériau semiconducteur A entre deux couches d'un autre matériau semiconducteur B. Ce dernier a un gap d'énergie supérieur à celui du matériau A (figure I-4-1-1-a). La discontinuité entre les bandes d'énergie dans les deux matériaux crée une barrière de potentiel qui confine les porteurs (électron et trou) dans le puits quantique [22].

Dans un puits quantique, les porteurs sont confinés à l'aide d'une barrière de potentiel V qui provoque l'apparition de phénomènes quantiques qui sont la discrétisation des niveaux d'énergie autorisés E_i (niveaux de confinements) [23].

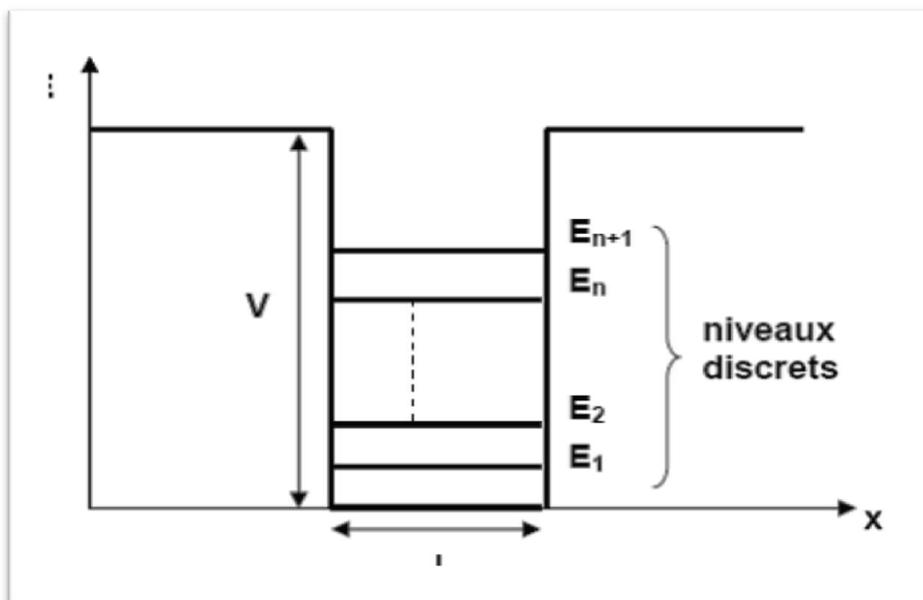


Figure I-4-1-2: Quantification des niveaux d'énergie dans un puits quantique.

I-4-2/ Les types des puits quantiques :

Selon la nature de la discontinuité de bandes interdites à l'interface puits-barrière, on distingue trois types de puits quantiques :

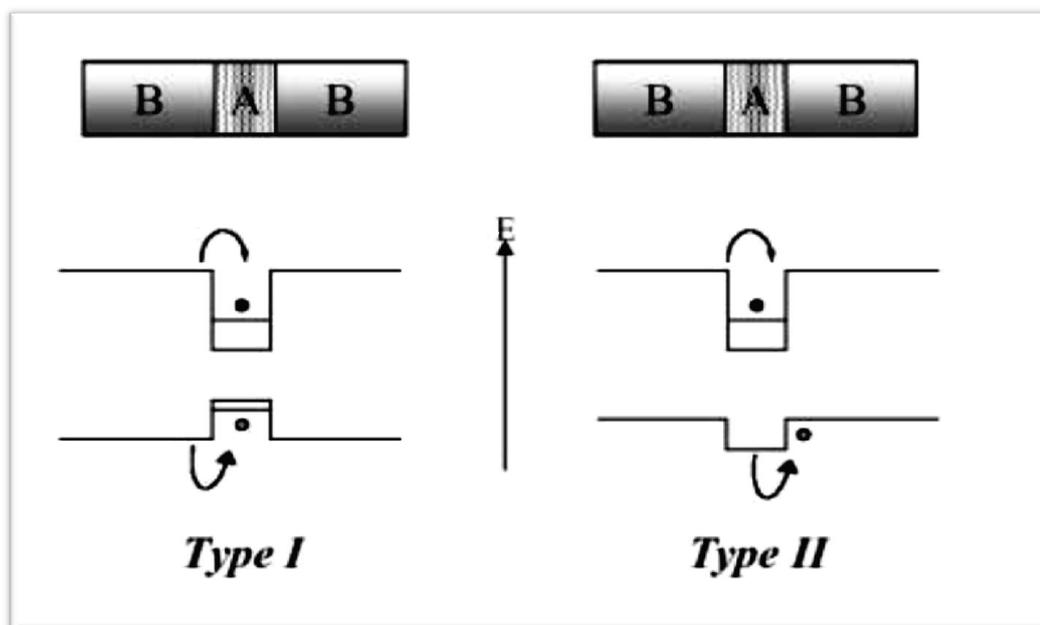


Figure 1-4-2 : Représentation des différents types de puits quantiques.

- 1) puits quantique de type-I où électrons et trous sont confinés dans le même matériau constituant le puits. L'énergie du photon émis dépend des énergies de confinement des porteurs et du gap du matériau puits.
- 2) puits quantiques de type-II où les électrons et les trous sont confinés séparément dans les deux matériaux puits et barrière respectivement. Dans ce cas, l'énergie du photon dépend des énergies de confinement des porteurs mais aussi des gaps des deux matériaux formant l'hétérostructure.
- 3) enfin, dans les puits quantiques dit de type-III qui est un cas particulier du type-II, le bas de la bande de conduction est situé en dessous du haut de la bande de valence. Dans cette configuration, dite aussi semi-métallique, l'énergie du photon émis n'est fonction que des énergies de confinement des électrons et des trous, c'est-à-dire, de l'épaisseur des couches puits et barrière.

I-5/Les Multipuits quantiques :

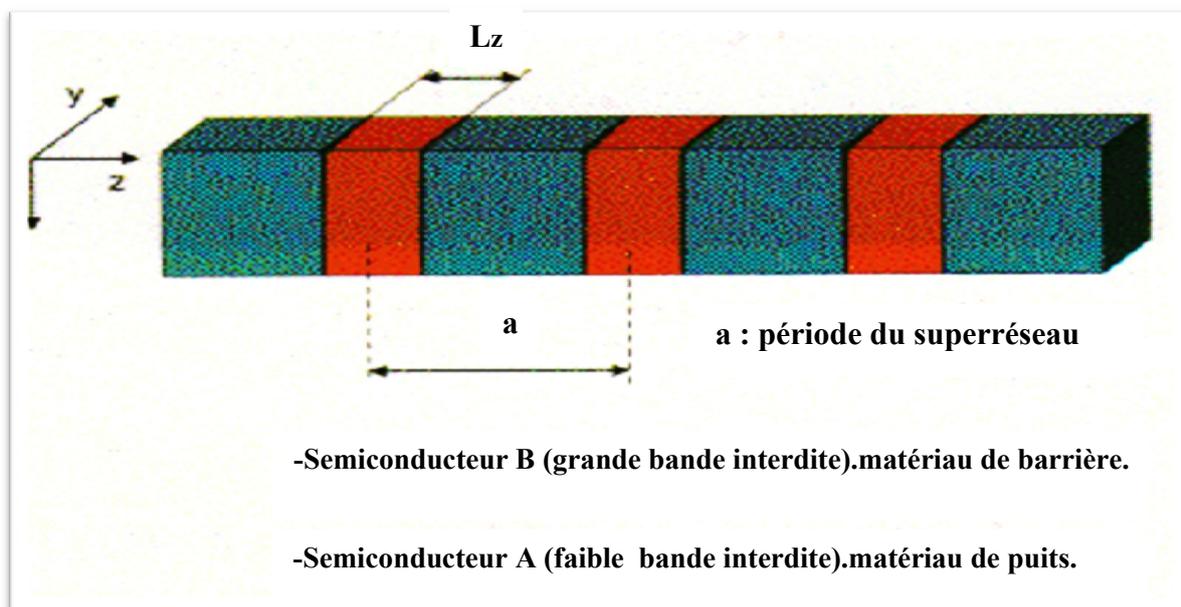


Figure I-5-1 : Structure à multipuits quantiques (MPQ ou MQW multiple quantum Wells).

Considérons une structure résultant de la juxtaposition d'une série de couches alternées d'un semiconducteur SC1 et un semiconducteur SC2, formant ainsi une succession de puits quantiques dont le diagramme énergétique est représenté sur la figure I-5-1. Si les couches du semiconducteur SC2 sont relativement épaisses de façon à ce que la probabilité pour qu'un électron passe d'un puits à un autre par effet tunnel à travers la barrière soit faible, les puits sont indépendants les uns des autres.

Dans chacun des puits la structure de sous-bandes d'énergie est analogue à celle du puits unique, et le mouvement des électrons est bidimensionnel, cette série de puits quantique indépendant porte le nom de structure à multipuits quantiques.

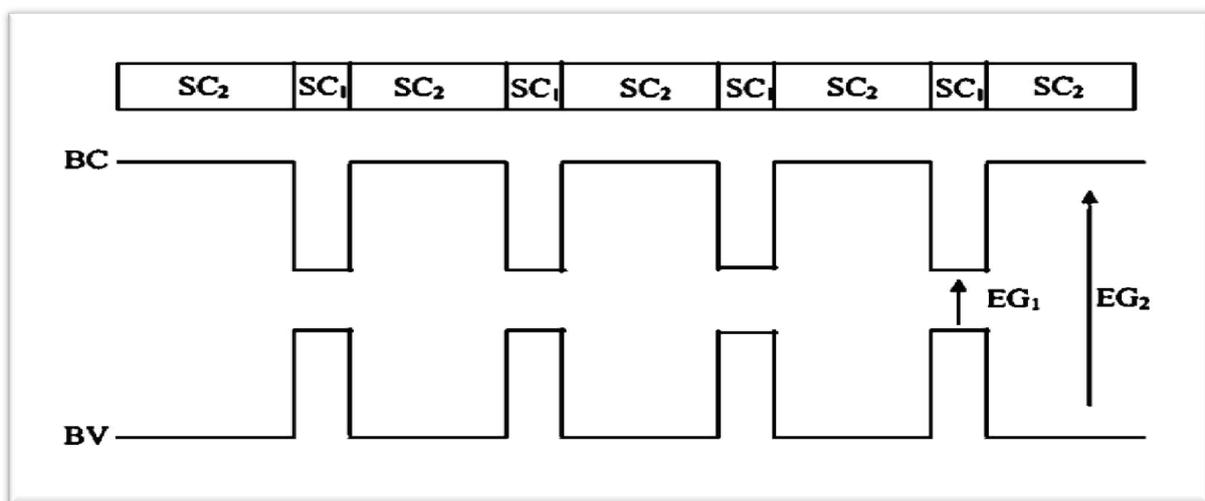


Figure I-5-2 : Structure à multipuits quantique.

I-5-1/ Multipuits quantique non couplés :

La possibilité pour qu'un électron transite d'un puits vers un autre puits par effet tunnel est moins probable, dans cette situation, on dit que les puits sont indépendants non couplés, le mouvement des électrons dans la structure est bidirectionnel, c'est-à-dire parallèle aux interfaces [24].

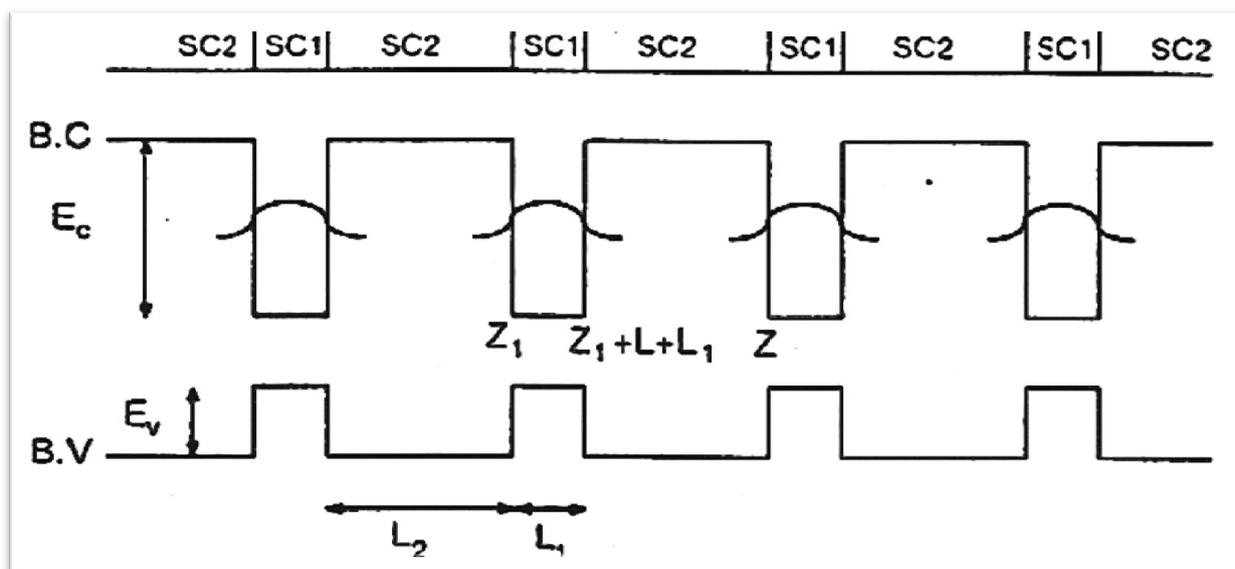


Figure I-5-1-1 : structure périodique à multipuits quantique non couplés.

I-5-2/Multipuits quantique couplés :

La probabilité de passage de l'électron du puits 1 vers le puits 2 par effet tunnel est non nulle, la réciproque est vraie. Dans cette situation le mouvement des électrons est ramené à 3 dimensions au lieu de deux comme dans le cas du multipuits quantique non couplés [24].

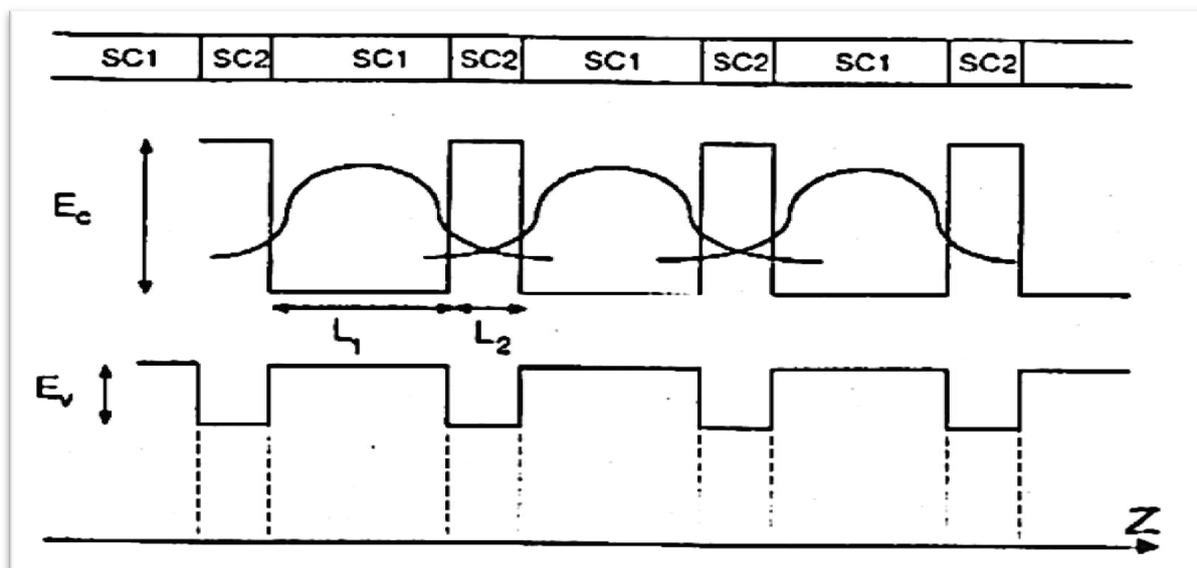


Figure I-5-2-1 : structure périodique à multipuits quantiques couplés.

I-6/Superréseaux à puits quantiques :

Considérons une structure multipuits quantique dont la largeur des barrières est relativement faible de façon à créer une interaction des puits par effet tunnel assimilable à l'interaction des atomes et molécules dans un réseau cristallin, on obtient donc un réseau à une dimension dont le motif de répétition est un puits, double puits... etc. Qui à évidemment une maille plus importante que celle des réseaux cristallins.

Ce système de multipuits quantiques couplés porte le nom de superréseau.

Le 1^{er} superréseau à composition hétérostructure a été fabriqué en 1970 par Esaki et Ray-Tsu [25,26] dans le centre de recherche de Thomas Watson de la société IBM.

Le superréseau est donc le résultat d'une succession périodique de puits quantiques fortement couplés qui se traduit par une "quas-structure de bande et équivalente" formée par les niveaux quantiques des particules chargées (électrons et trous) confinées dans les puits en fort couplage entre eux ce qui se traduit par leur élargissement en "mini-bande de conduction pour les électrons et en mini-bande de valence pour les trous.

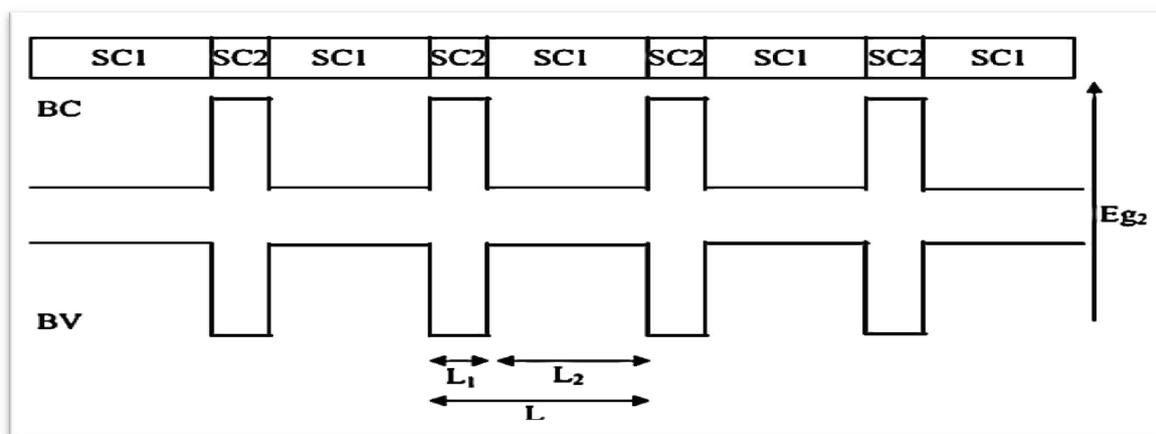


Figure I-6: Superréseau à puits quantiques.

Dans ces structures, le mouvement de porteurs est tridimensionnel à cause du couplage entre puits successifs. la structure périodique du superréseau, entraîne l'existence d'une superstructure de bande caractérisée par une zone de brillions de longueur $\frac{2\pi}{\lambda}$ dans les directions x et y (plan de la structure) et $\frac{2\pi}{L}$ dans la direction Z (axe de la structure), a et L sont respectivement les paramètres de mailles du réseau cristallin et du superréseau.

La super-zone de Brillouin est considérablement réduite dans la direction Z du fait que $L \gg a$. Il en résulte des sous-bandes de conduction dans la direction Z au lieu de niveaux d'énergie pour les cas de puits isolé ou structure multi puits quantiques caractérisés par l'allure parabolique des courbes $E(k_z)$ [27].

I-7/Les applications des nanomatériaux semiconductrices II-VI :

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semiconducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche technologie moderne.

Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

En combinant des composés binaires semiconducteurs II-VI, des nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constant diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération [28,29], dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs et les transistors et les diodes laser pulsées.

En particulierisant notre étude sur les applications des deux composés binaires qui sont plus recommandés (ZnS et ZnSe).

Le sulfure de zinc (ZnS) a une transmittance élevée dans la gamme du visible [30, 31] ce dernier est un composé puissant pour l'utilisation dans des dispositifs optoélectroniques. Cependant, ce matériau plus attractif grace aux ses propriétés luminescentes. ZnS exhibe non seulement la photoluminescence [32] mais également l'acousticluminescence [33], la triboluminescence [34], l'électroluminescence [35], et la thermoluminescence [36], permettant à ce matériau des applications prometteuses dans l'affichage sur les écrans plats, des sondes, et des lasers. Le séléniure de zinc (ZnSe) pourrait potentiellement être employé dans des lasers de longueur d'onde courtes [37, 38].

Conclusion:

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semiconducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les Superréseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de croissance des couches cristallines.

Bibliographie de chapitre I :

- [1] Jasprit. Singh, Semiconductor Devices: Basic Principles, John-Wiley, 2001.
- [2] P.Baranki, V. Klotchkov, I. Potykévitch, Electronique des semiconducteurs. 2ème partie, Edition de Moscou (1978).
- [3] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson and A.K. Bhatnagar, Mat. Chem. And Phys. 68 : 22 (2001).
- [4] O. Halimi, Ph. D, université Mentouri, Constantine, (2005).
- [5] Riad BOULKROUNE. Ph. D, Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semiconducteur ZnS, Université MENTOURI Constantine, 2008.
- [6] P. Riblet, Ph.D, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [7] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16, 354 (1966).
- [8] E. O.Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
- [9] Jonathan. COULOMBE, Ph. D, Université de Montréal (2000).
- [10] Horst. Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, Toute la physique, Dunod, Paris,(1999).
- [11] Brito FERREIRA, Ph.D, Université de Bordeaux 1 (2002).
- [12] Frank Tinjoux dit Tinjod, Ph. D, Université Joseph Fourier, Grenoble I(2003).
- [13] F. Tinjoux, Ph. D, université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [14] O.M.MADELUNG, semiconductors: Data Handbook, 3rd ed.springer, berlin, (2004).
- [15] O.Madelung (ed.), Londolt- Borustein New Series III, Vol.22 (springer, Berlin, 1987).
- [16] H.Okuyama, Y. Kishita, et A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, 2257 (1998).
- [17] Ji-Hui Yang, Shiyou Chen, Wan-Jian Yin , and X. G. Gong, Electronic structure and Phase stability of MgTe , CdTe, and their alloys in the B3,B4and B8structures ,physical review B79,245202(2009).
- [18] Zerroug, S., Sahraoui, F.A., Bouarissa, N.:Eur.Phys.j.B57, 9 (2007).

- [19] Zh. I. ALFEROV and R.F.KAZARINOV. Semiconductor laser with electrical punping. U.S.S.R. Patent 181737. 1963.
- [20] H.KROMER,A proposed class of heterojonction lasers. In IEEE, volume51, 1782-1783, 1963.
- [21] Zh.I. AlferovandR. F. Kazarinov. Semiconductor laser with electrical pumping. U.S.S.R., 1963.Patent 181737.
- [22] A. Lanacer, Etude des propriétés optiques de puits quantiques contraints ultra-minces d'InAs/InP, Ph. D, p5-8, Université de Montréal, 2006.
- [23] John H. Davies, The physics of low-dimensional semiconductors, Cambridge University Press,(1998).
- [24] MERABET Mostefa .Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux (GaP) n /(AlP) n et (BP) n /(Bas) n par la méthodes du premier-principe(FPLMTO),thèse de doctorat, Université de DJILLALI LIABES . Sidi bel abbes,2013.
- [25] R. T. Su and L. Esaki, Appl Phys. Lett, 22, 265 (1973).
- [26] L. L. Chang, L. Esaki, R. T. Su, Appl Phys. Lett, 24, 593 (1974).
- [27] Henry Mathieu, Physique des semiconducteurs et composants électroniques, 3^{ème} édition Masson (1996).
- [28] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.
- [29] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6701.
- [30] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachoune and J.C. Bernecede, Mater. Chem. Phys. 68, 175 (2001).
- [31] S. Yamaga, A. Yoshikawa, and H. Kasai J. Crys t. Growth. 86, 252 (1998).

- [32] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Appl. Phys.* 72, 1525 (1992).
- [33] T.V. Prevenslik, *J. Lumin.* 89, 1210 (2000).
- [34] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama and X.G. Zheng, *Mater. Res. Bull.* 34, 1491 (1999).
- [35] W.Tang, and D.C. Cameron, *Thin Solid Films* 280, 221 (1996).
- [36] W. Chen, Z.Wang, Z. Lin and L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1465 (1995).
- [37] K. Ando, H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, T. Abe and H. Kasada, *Phys. Stat. Sol. B* 229, 1065 (2002).
- [38] C. Ma, D. Moore, Y. Ding, J. Li and Z. L. Wang, *Int. J. Nanotechnology* 1, 431 (2004).

Chapitre II :

Méthodes de calcul

Introduction :

Plusieurs approches ont été développées pour le calcul des structure de bandes des nanostructures à semiconducteurs en effet la méthode perturbatrice des pseudo potentiels développée par M. Jaros [1] où les fonctions d'onde du superréseau sont exprimées en fonction des fonctions d'onde du matériau massif formant la barrière, cette approche a prouvé sa puissance pour le calcul des propriétés électroniques des superréseau à puits quantiques [1], de plus elle a été appliquée avec succès pour le calcul des structures de silicium poreux en donnant des résultats très proches de celles de la méthode LMTO [2], une autre approche similaire à celle de M. Jaros plus généralisée a été développée par Zunger [3] où la fonction d'onde des nanostructures est exprimée comme combinaison linéaire des fonctions d'ondes des semiconducteurs massifs formants la structure, et elle a pris le label LCBB (linear combination of bulk band).[4]

L'objectif le plus important de la physique c'est la description des systèmes à plusieurs particules, dont les progrès récent dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides à montrer 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 arrangements qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus, c'est le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), que nous allons le décrire dans ce chapitre

Parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité c'est la méthode LMTO, Le potentiel self-consistent qui est La méthode de calcul utilisée dans notre travail. Cette méthode 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), Ces approximations sont standards et sont largement utilisées comme approche pour l'étude des propriétés électriques des matériaux.

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- ✓ L'utilisation des fonctions de base d'atomes centrés 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.

II-1/ Instructions et Fonctions de base :

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

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

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

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

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

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

1) l'énergie cinétique des électrons T_e :

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

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

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

2) l'énergie cinétique des noyaux T_n :

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

ou M_α étant la masse du noyau et $\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2}$

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

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

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

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

Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

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

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

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

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

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

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{II.9})$$

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

La technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

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

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau \langle S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau \rangle S_\tau \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire Φ_ν et $\dot{\Phi}_\nu$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II-2/Repères Historiques :

II-2-1/Approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT:

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 [5] et Fermi [6] à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [7] et Lu Sham [8] pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1964, Hohenberg et Kohn [7].

II-2-2/Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) :

L'approximation Born Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger.

Suivant Born Oppenheimer [9], tient compte de ce que le caractère du mouvement des particules légères (électrons) et lourdes (noyaux des atomes) est fort différent. Cependant, comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$), les temps caractéristiques des mouvements électroniques sont très courts devant ceux des mouvements ioniques et on peut faire l'hypothèse que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux. Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation de Schrödinger.

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

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

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

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

II-2-3/Approximation de Hartree (des électrons libres) :

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

L'approximation de Hartree [10] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.13})$$

La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe de Ψ quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représenté sous la forme suivante:

$$(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.14})$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en digérant vers cette approximation.

II-2-4/ Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree, Fock [11] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli. Dans l'approximation de Hartree-Fock [11], la fonction d'onde multiélectronique Ψ est un déterminant de Slater [12] construit sur les états monoélectronique :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(1) & \Psi_N(2) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.15})$$

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue par une minimisation de l'hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel:

$$E(\Psi) = \frac{\int \Psi^* H \Psi}{\int \Psi^* \Psi} \cdot dt \quad (\text{II.16})$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde est recherchée en basant sur cette procédure. Avec cette idée, Hartree-Fock ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue comme les équations de Hartree-Fock, qu'ils peuvent être vue comme les équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons.

II-2-5/ Principe de la théorie fonctionnelle de la densité :

La théorie fonctionnelle de la densité est proposée par Hohenberg et Kohn [7]. Son principe considère que chaque état possédant une énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représenté comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$, $E = E[n(\mathbf{r})]$. L'énergie totale s'écrit :

$$E = E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{II.17})$$

Où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur, $F[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn [7], cette dernière est une fonction universelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ et ne dépend pas du potentiel extérieur. Elle est valable pour l'atome, molécule et solide. Les différentes interactions présentes dans la fonctionnelle seront disponibles que si la fonctionnelle de Kohn et Sham est connue. D'après Kohn et Sham [13] la fonctionnelle $F[n(\mathbf{r})]$ s'écrit sous la forme suivante :

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{II.18})$$

avec $T[n(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique et $V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$ le potentiel d'interaction électron-électron.

Si nous avons un ensemble d'électrons non interagissant dans un potentiel complexe avec la même densité $n(\mathbf{r})$ alors,

$$E[n(\mathbf{r})] = T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{II.19})$$

J : l'énergie d'interaction de coulomb classique, son expression est :

$$J[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II.20})$$

$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie du système non interagissant et elle est donnée par,

$$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \Psi_i|^2 \quad (\text{II.21})$$

avec $\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r$ est l'énergie potentielle d'interaction avec le champ extérieur. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} pour tout le volume est exprimée par :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]=\int \varepsilon_{xc}^{LDA} n(\mathbf{r})d^3r \quad (\text{II.22})$$

Le terme d'échange et de corrélation résulte de l'interaction électron-électron. Cette interaction est de nature électrostatique (coulombienne) et traduit la répulsion entre les électrons. Donc pour résoudre ce problème, on suppose que les électrons ont des configurations spatiales distinctes, ce qui diminue leurs énergies d'interaction.

La connaissance du terme d'échange et corrélation est alors nécessaire pour la résolution du système électronique. Puisque $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ n'est pas connue exactement, on fait appel alors à l'approximation de la densité locale.

II-2-6/ Equations de Kohn et Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [14] :

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.23})$$

Avec :

n_i : le nombre d'occupation.

ε_i : la valeur propre d'un seul électron dans l'état i .

ψ_i : la fonction propre d'un seul électron dans l'état i .

$V(\mathbf{r})$: le potentiel de Coulomb.

$V_H(\mathbf{r})$: le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II.24})$$

$V_{xc}[n(\mathbf{r})]$: le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (\text{II.25})$$

Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons, les équations de Kohn et Sham deviennent :

$$H\Psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.26})$$

Dans l'approche de Kohn et Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans qui contient les effets des interactions électron-électron au-delà du terme de Hartree.

La forme explicite de comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue; on doit donc recourir aux approximations. La plus simple consiste à supposer que $E_x[\rho]$ est une fonctionnelle locale de la densité (LDA).

II-2-7/ Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme.

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_x[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme (homogène) comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr$$

Où

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$: est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation comme celle de Hedin et al. Ou Perdew et al. Par ailleurs, elle est divisée en deux contributions : énergie d'échange et énergie de corrélation telle que : [15]

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_{xc}(\rho) + \varepsilon_{xc}(\rho)$$

II-2-8/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 vibrationnelle. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II-25) et la densité de charge de l'itération (i+1) se met sous la forme ;

$$n_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha) n_{out}^{i+1} + \alpha n_{out}^i \quad (\text{II.27})$$

α : est un paramètre. Plusieurs techniques de calcul ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [16].

II-3/La méthode Linéaire Muffin - Tin Orbitale LMTO :

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 ». Ainsi 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-3-1/ Sphères Muffin-tin :

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).

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

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

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 mineures 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 [17]: $U(r) = \sum_r V(|r - R|)$

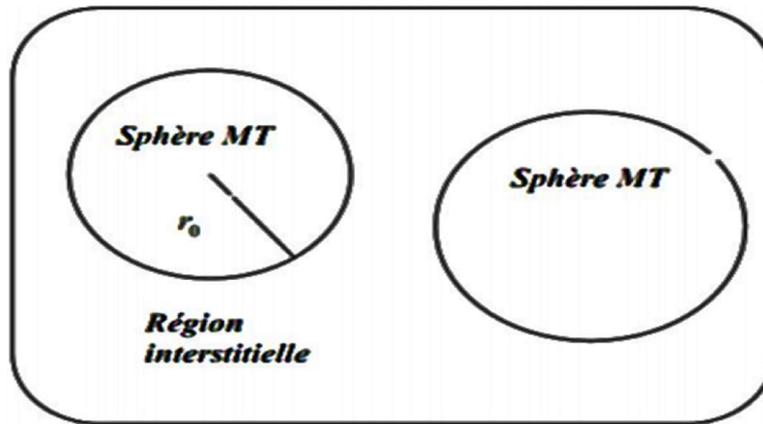


Figure II-3-1 : Potentiel Muffin-tin.

II-3-2/Calcul de la densité de charge :

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

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

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L'} \rho_{L'\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) r_{\tau}^{L'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad (\text{II-28})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la 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.

$$\tilde{T}_{L'K'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'K'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.29})$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin.

II-3-3/ Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.30})$$

qui est orthonormalisée dans une sphère S.

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II.31})$$

et 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 :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L''}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II.32})$$

où

$$C_{L'L''}^{L''} = \int_S Y_{L''}(\hat{r}) Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.33})$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l''=|l-l'|, |l-l'+1|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'-m'}^{l'm} = C_{l'm-m'l'm}^{l'm} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm}^{l'm'-m} \quad (\text{II.34})$$

II-3-4/Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Parmi les avantages les plus cohérents de la méthode LMTO sont comme suit [18]:

- ✓ les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- ✓ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- ✓ Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

- ✓ Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique - $\Delta H_L(r) = \epsilon H_L(r)$ où $\epsilon = -k^2$ 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.

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.

Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très convenable pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. Parmi eux on a la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) qui a prouvé leur efficacité dans ce travail, alors nous pouvons dire qu'elle est l'une des méthodes la plus efficace en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides en se basant sur la DFT.

Bibliographie de chapitre II :

- [1] MA Gell. D Ninno, M Jaros, DC Herbert, Phys. Rev. B 34, 2416 (1986).
- [2] D. Rached1, N. Benkhattou, N. Sekkal, physica status solidi (b) ,235 (2003).
- [3] Lin-Wang Wang , Alex Zunger, Phys. Rev. B 59, 15806 (1999).
- [4] Jeongnim Kim, Lin-Wang Wang, Alex Zunger Phys. Rev. B 53, R9408 ,(1998).
- [5] L.H. THOMAS, Proc. Cambridge Philos . Soc, 23,542 – 548 (1928).
- [6] E. FERMI, Z. Phys, 48, 73 (1928).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [8] W. Kohn , L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [9] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [10] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [11] V. Fock, Z. Physik 61, 1930, 126.
- [12] P. Kiréev, La physique des semiconducteurs, 2^{ème} édition, édition Mir. Moscou, 1975.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 1 (1965) 40.
- [15] BOUCHARREF. Mohamed, Ph.D, Etude des propriétés structurales et électroniques des hétérostructures semiconductrices, Université DJILLALI LIABES, SIDI BEL ABBES, 35, (2015/2016).
- [16] C. G, Broyden, Math, Comp, 19, 577, (1965).
- [17] BENALIA Salah Eddine. Étude des Propriétés Structurales, Électroniques et Optiques des Skutterudites remplis CeTr₄P₁₂ (Tr = Fe, Ru, Os) par la Méthode du premier-Principe (FP-LMTO), Ph. D , Université DJILLALI LIABES , SIDI BEL ABBES. 38-39, 2009-2010.

- [18] MERABET. Mostefa, Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux (GaP)_n/(AlP)_n et (BP)_n/(Bas)_n par la méthodes du premier-principe (FPLMTO), Ph. D, Université DJILLALI LIABES, SIDI BEL ABBES,59-61, 2013.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction :

Les semiconducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux prometteurs pouvant avoir une activité optique dans la gamme de longueur d'onde courte. ZnSe et ZnS sont des composés semiconducteurs II-VI et leur phase cubique s'est appelée la structure zinc-blende [1]. ZnSe a reçu une attention particulière comme matériau laser bleu, des efforts expérimentaux énormes ont été faits pour fabriquer un laser bleu de ZnSe [1]. ZnS est un matériau semiconducteur idéal pour les dispositifs optoélectroniques dans la région spectrale visible-ultraviolet.

Plusieurs méthodes de simulation ont été appliquées dans l'étude des propriétés électroniques des alliages de semiconducteur II-VI. Celles-ci incluent des méthodes basées sur le modèle diélectrique de deux-bande [2], la méthode des liaisons fortes semi-empirique [3,4], la méthode pseudo-potentielle semi-empirique [5-6] et la méthode cohérente qui on a utilisé dans ce travaille c'est l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale(LDA) [7,8]. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques pour les matériaux binaires (*ZnSe*, *ZnS*) et pour les superréseaux (*ZnS*)_n/(*ZnSe*)_n. Notre but est de présenter les propriétés électroniques des matériaux étudié pour la structure zinc-blende.

Dans ce sens, nous avons adopté la méthode du premier principe, méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO), pour le calcul des propriétés structurales et électroniques des matériaux massifs ZnS et ZnSe et de leur superréseaux(*ZnS*)_n/(*ZnSe*)_n (n nombre de monocouches; n = 1 et 2).

Les détails de calcul :

Pour déterminé les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau \mathbf{a}_0 , le module de compressibilité \mathbf{B}_0 (Bulk modules) et sa dérivée par rapport à la pression \mathbf{P} . Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'états de Birch [9] donnée par :

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

Ou ;

E_0 : L'énergie d'équilibre,

V_0 : Le volume d'équilibre,

B_0 : Le module de compression est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

B_0' : la dérivé du module de rigidité en fonction de la pression P à une pression nulle.

$$B_0' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{à } P=0.$$

- ✓ 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.

Partie I

Les matériaux binaires

III-I/Propriétés physiques des matériaux massifs :

Paramètre d'entrée :

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

Les éléments dans les matériaux : (**ZnS et ZnSe**)

Le système cristallin réseau de bravais, (groupe d'espace) : **Zinc-Blende**

Les paramètres de maille (**a, b/a=1, c/a =1**)

Les positions des atomes : on a deux atomes pour les systèmes binaires

$$(0, 0, 0)$$

$$(1/4, 1/4, 1/4)$$

Primitive de translation: $\mathbf{a}_1^{\rightarrow} = (1/2i^{\rightarrow} + 1/2j^{\rightarrow} + 0k^{\rightarrow}) a$

$$\mathbf{a}_2^{\rightarrow} = (1/2i^{\rightarrow} + 0j^{\rightarrow} + 1/2k^{\rightarrow}) a$$

$$\mathbf{a}_3^{\rightarrow} = (0i^{\rightarrow} + 1/2j^{\rightarrow} + 1/2k^{\rightarrow}) a$$

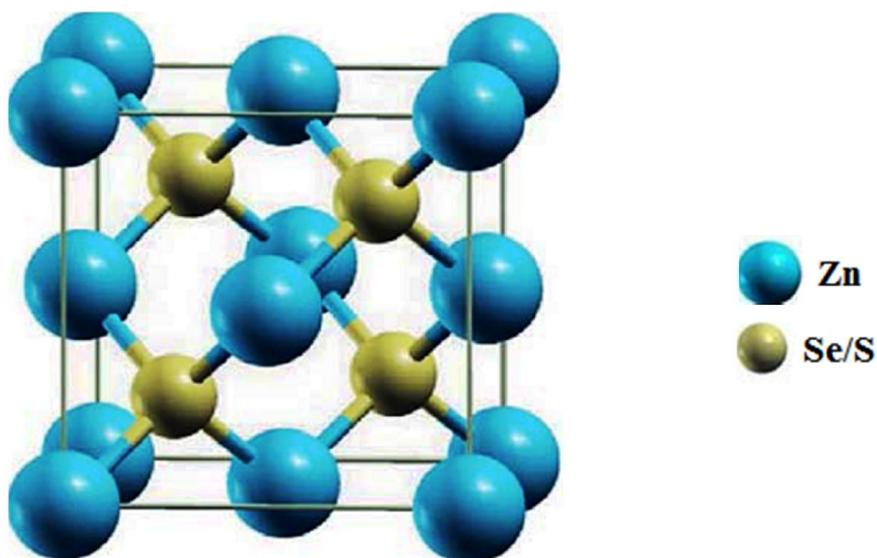


Figure III-1 : La structure cristalline pour ZnS et ZnSe.

III-I-1/Propriétés structurales:

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés structurales qui nous permettent d'avoir des renseignements sur les propriétés des matériaux du point de vue microscopique.

Notre calcul est essentiel pour déterminer les propriétés structurales des matériaux binaires (ZnSe et ZnS) qui est opéré pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre expérimental. Pour cela, nous avons effectué un calcul autocohérent (self consistent) de l'énergie totale qui nous admet d'avoir les propriétés statiques d'équilibre à la phase Zinc-Blende, par exemple, le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B' .

La variation de l'énergie totale (Ry) par rapport au volume (u.a)³ pour les matériaux massifs : le Sulfure de Zinc (ZnS) et le sélénure de Zinc (ZnSe) ont été étudiées avec la méthode (FP-LMTO) avec l'approche (LDA), est représentée dans les figures suivantes :

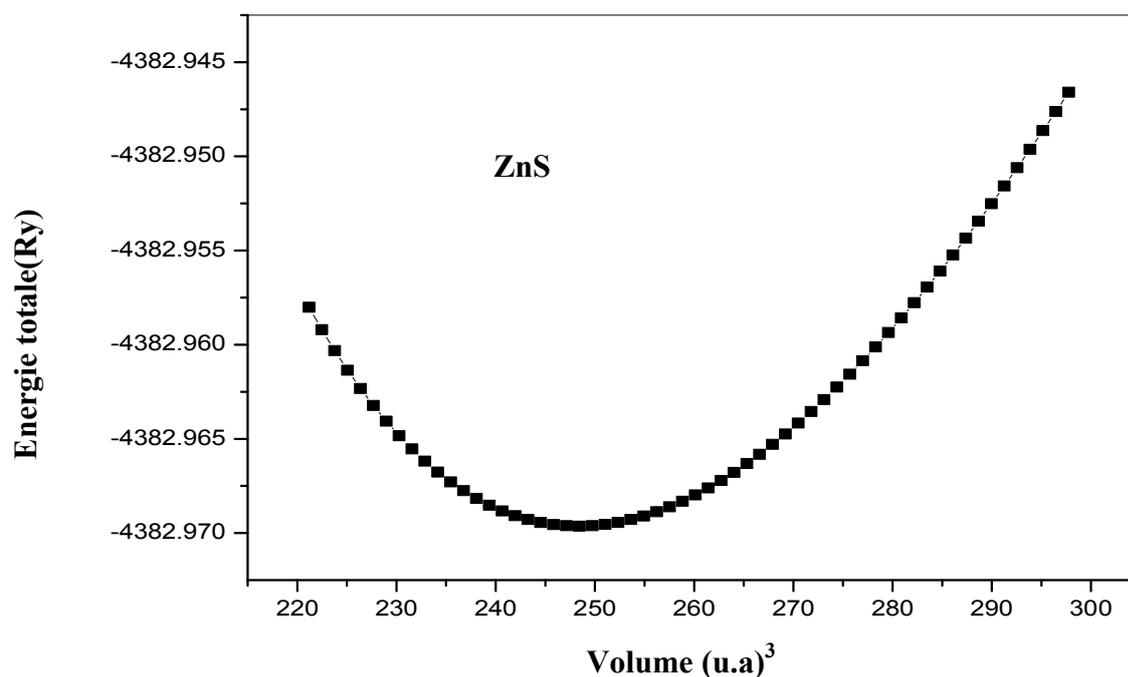


Figure III-I-1-1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnS.

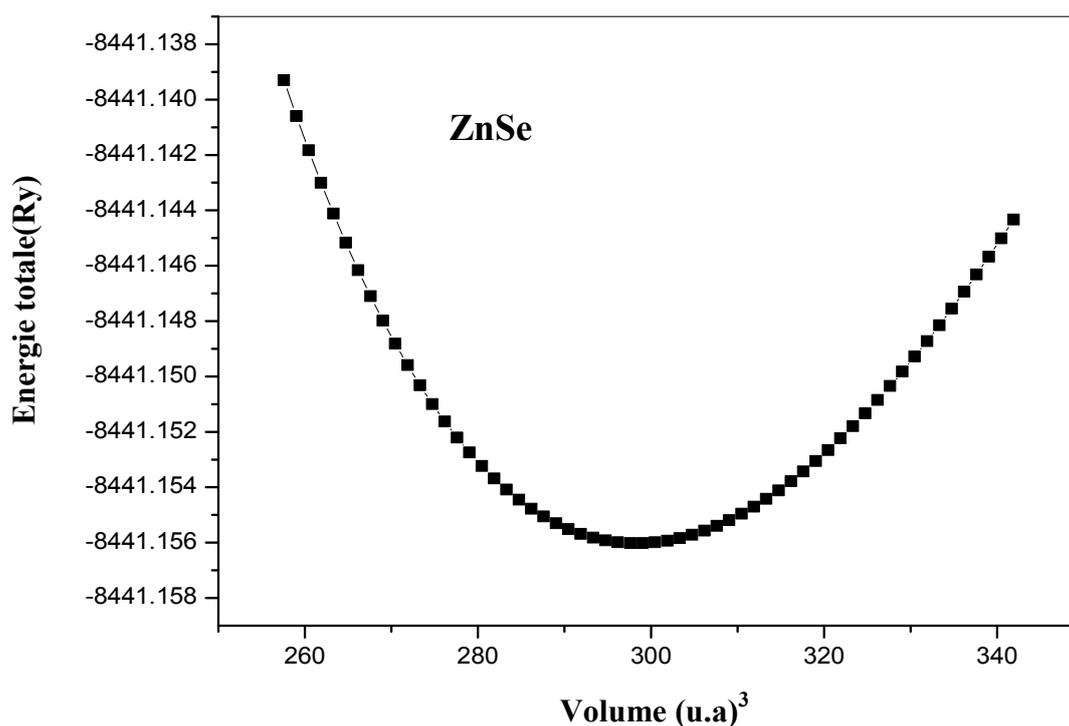


Figure III-I-1-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **ZnSe**.

Tableau III-I-1: Les paramètres structuraux d'équilibres (pour notre calcul);

	ZnS	ZnSe
Paramètre de maille a_0	9.98 (u.a) = 5.28 (Å)	10.6 (u.a) = 5.60 (Å)
volume minimal V_0	248.33411 (u.a) ³	298.36999 (u.a) ³

Les paramètres structuraux de maille a_0 , le module de compression B_0 ainsi que sa dérivée B' est calculé par l'approche (LDA) et comparé avec des résultats expérimentaux et autres calculs sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau III-I-2: Les Valeurs des importants paramètres structuraux obtenues pour le binaire
ZnS:

	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B_0'
Les valeurs expérimentales	5.34 ^[10]	–	–
Notre présent calcul	5.28	94.24	4.18
Autre calcule	5.352 ^[11] , 5.320 ^[11] , 5.28 ^[12] , 5.394 ^[13] , 5.580 ^[14] , 5.410 ^[15] 5.410 ^[16] , 5.409 ^[17]	83.1 ^[11] , 83.4 ^[11] , 83.3 ^[12] , 82 ^[13] , 75.9 ^[14] , 76.90 ^[15]	4.43 ^[11] , 4.44 ^[11] , 3.92 ^[12] , 4.9 ^[15] 4.00 ^[13] , 4.20 ^[13]

Tableau III-I-3: Les Valeurs des importants paramètres structuraux obtenues pour le binaire
ZnSe:

	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	B_0'
Les valeurs expérimentales	5.59 ^[10]	–	–
Notre présent calcul	5.61	68.51	4.17
Autre calcule	5.573 ^[17] , 5.668 ^[18,19] , 5.573 ^[22] 5.667 ^[23] , 5.6689 ^[24] , 5.668 ^[25] , 5.666 ^[26]	63.9 ^[20] 62.4 ^[21] 67.32 ^[26] 64.7 ^[27]	3.8 ^[20] 5 ^[21]

- ✓ D'après les tableaux, les paramètres d'équilibre a_0 calculés ne sont pas loin aux résultats expérimentales correspondantes pour les deux binaires. Cette diminution est due à l'utilisation de la LDA (Local Density Approximation) qui sous-estime le paramètre d'équilibre de la maille. Les valeurs du module de compressibilité et sa dérivée (B_0 et B'_0) évaluées à la pression nulle sont estimées à (94.24GPa et 4.18) et (68.51GPa et 4.17), pour **ZnS** et **ZnSe** respectivement. Si on compare nos valeurs trouvées avec d'autres calculs et même avec les valeurs expérimentales, on trouve que leurs paramètres de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée sont en très bon accord avec nos résultats.

III-I-2/Propriétés électroniques :

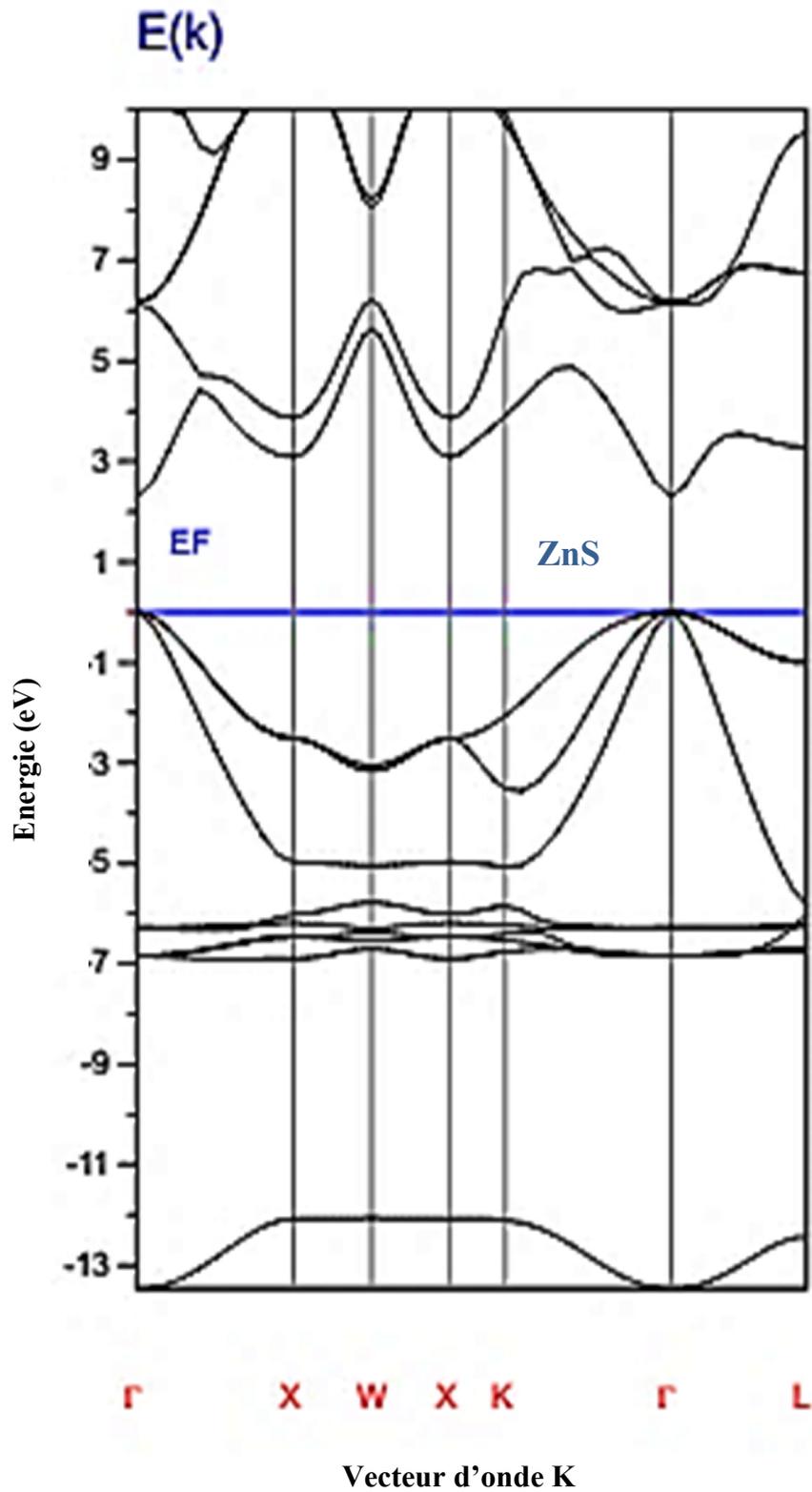
L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature des matériaux (ZnS et ZnSe).

III-I-2-1/Structures de bande :

Tableau III-I-2-1 :L'énergie d'équilibre pour notre travail ;

	ZnS	ZnSe
Energie (Ry)	-4382.9675941371	-8441.156005513

Les structures de bandes le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin pour les binaires ZnS et ZnSe sont calculées aux paramètres de mailles d'équilibres sont représentées dans les figures suivantes :

Figure III-I-2-1-1: Structure de bande électronique du **ZnS**.

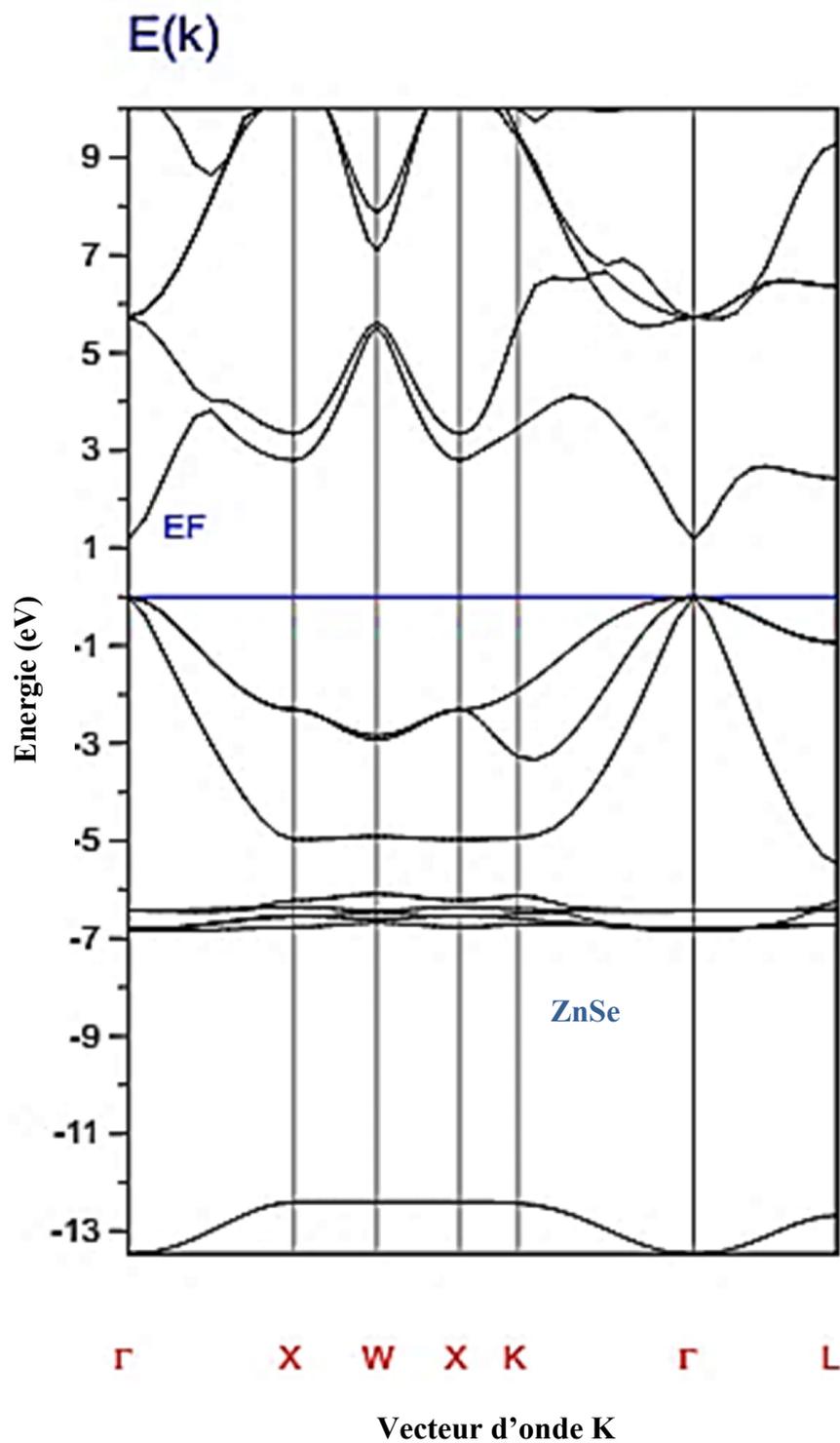


Figure III-I-2-1-2: Structure de bande électronique du **ZnSe**.

- ✓ À partir de ces courbes, nous pouvons voir clairement le comportement semiconducteur à transition direct de ces composés (*ZnS* et *ZnSe*) dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$.

Les résultats des gaps d'énergies directes, en utilisant la valeur optimisée du paramètre de maille, sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III-I-2-2: Les Valeurs des importants gaps (eV) du *ZnS* et *ZnSe*.

Eg (eV)				
	Expérimentale	Notre présent Calcul	Autre calcul	
			FP-LMTO (LDA)	Wien2K (LDA)
ZnS	3.68 ^[28]	2.31	3.50 ^[29] 3.75 ^[29] 1.84 ^[30] 3.8 ^[30]	3.741 ^[31] 3.765 ^[31] , 2.37 ^[32] 1.97 ^[33] , 2.823 ^[33] , 2.37 ^[34]
ZnSe	2.69 ^[28]	1.19	2.50 ^[29] 2.75 ^[29]	1.109 ^[33] 2.82 ^[33] 2.37 ^[34] , 2.721 ^[35] (2.50–2.75) ^[36]

- ✓ On voit clairement que les valeurs des gaps calculées obtenues par LDA ne sont pas loin des résultats obtenus par la méthode de FP-LAPW avec la même approximation d'échange-corrélation. 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. Cependant, la différence entre nos valeurs du gap calculées et celles obtenues par la méthode FP-LAPW est due essentiellement à la différence des méthodes de calcul.

Partie II

Superréseau

III-II/Propriétés physiques des Superréseaux :

Les superréseaux semiconducteurs présentent une symétrie supplémentaire par rapport à la symétrie propre aux massifs qui le constituent du fait de la nouvelle périodicité artificielle. D'abord c'est au niveau de la zone de Brillouin que l'on a une réduction. Par exemple, si on considère des massifs A et B dont le paramètre du réseau est a (on va supposer que c'est le même pour tous les deux) alors la période dans la zone de Brillouin de chacun d'entre eux est $\frac{2\pi}{a}$, et si on considère un superréseau contenant m plans atomiques du massif A et n plans atomiques du massifs B (un plan atomique dans le cas de massifs de type zinc blende, contient deux rangées d'atomes : un cation et un anion), alors sa période dans la direction de croissance sera $(m+n)\frac{a}{2}$ et sa période dans la zone de Brillouin sera $\frac{2\pi}{a}\{(m+n)\frac{a}{2}\}$, tandis que le superréseau A/B avec $OZ [001]$ comme axe de croissance (avec $m=1$ couche atomique de A et $n=1$ couche atomique de B)[37].

Le superréseau $(ZnS)_n/(ZnSe)_n$ pour deux configurations ($n=1$ et 2) se réalise d'un ordre alterné des couches des matériaux ZnS et ZnSe le long de la direction de croissance.

Paramètre d'entrée :

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

Les éléments dans les matériaux : **(ZnS et ZnSe)**

Le système cristallin réseau de bravais, (groupe d'espace) : **Zinc-Blende**

Les paramètres de maille (**a, b/a, c/a**)

$$c = n/2 (a_0 \text{ ZnS} + a_0 \text{ ZnSe})$$

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

Primitive de translation: $\mathbf{a}_1^{\rightarrow} = (1/2i^{\rightarrow} + 1/2j^{\rightarrow} + 0k^{\rightarrow})a$

$$\mathbf{a}_2^{\rightarrow} = (-1/2i^{\rightarrow} + 1/2j^{\rightarrow} + 0k^{\rightarrow})a$$

$$\mathbf{a}_3^{\rightarrow} = (0i^{\rightarrow} + 0j^{\rightarrow} + 1k^{\rightarrow})a$$

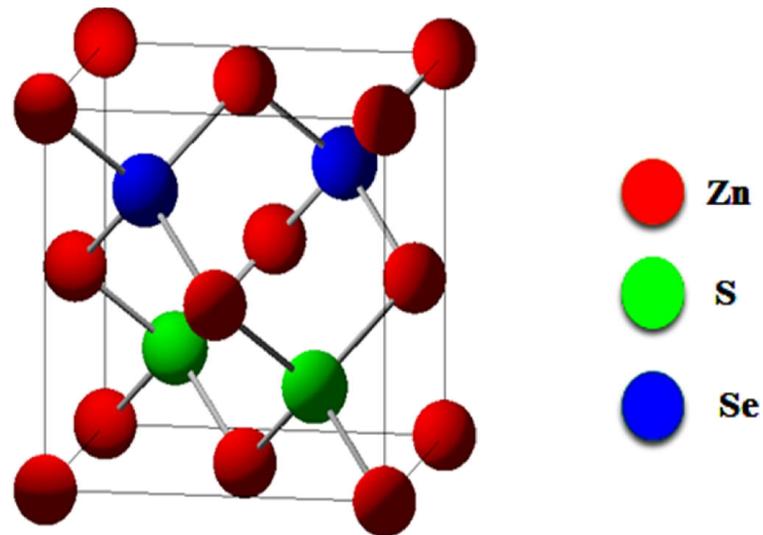


Figure III-II-1 : La structure cristalline pour le superréseau $(\text{ZnS})_1/(\text{ZnSe})_1$.

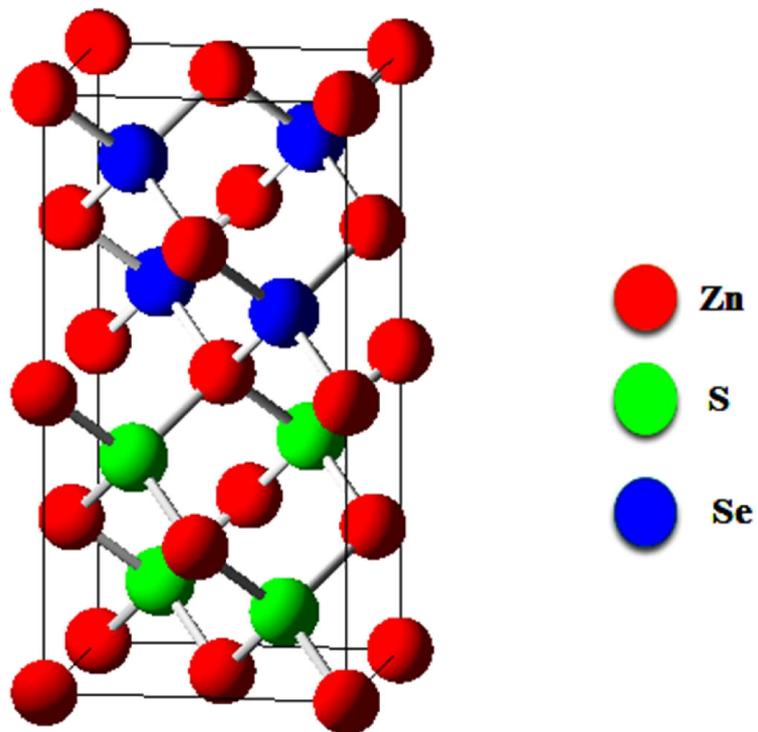


Figure III-II-2 : La structure cristalline pour le superréseau $(\text{ZnS})_2/(\text{ZnSe})_2$.

III-II-1/Propriétés structurales:

Dans notre travail, nous avons effectué un calcul self consistant de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau. Le module de compressibilité et sa dérivée sont déterminés par un ajustement de l'énergie totale obtenue $E_{\text{Total}} (V)$ en utilisant l'équation d'état de Birch. Les figures III-II-1-1 et III-II-1-2 représentent la variation d'énergie totale (Ry) en fonction du volume (u.a)³ pour $(ZnS)_n/(ZnSe)_n$ pour les deux configurations : SLs (1-1) et SLs (2-2).

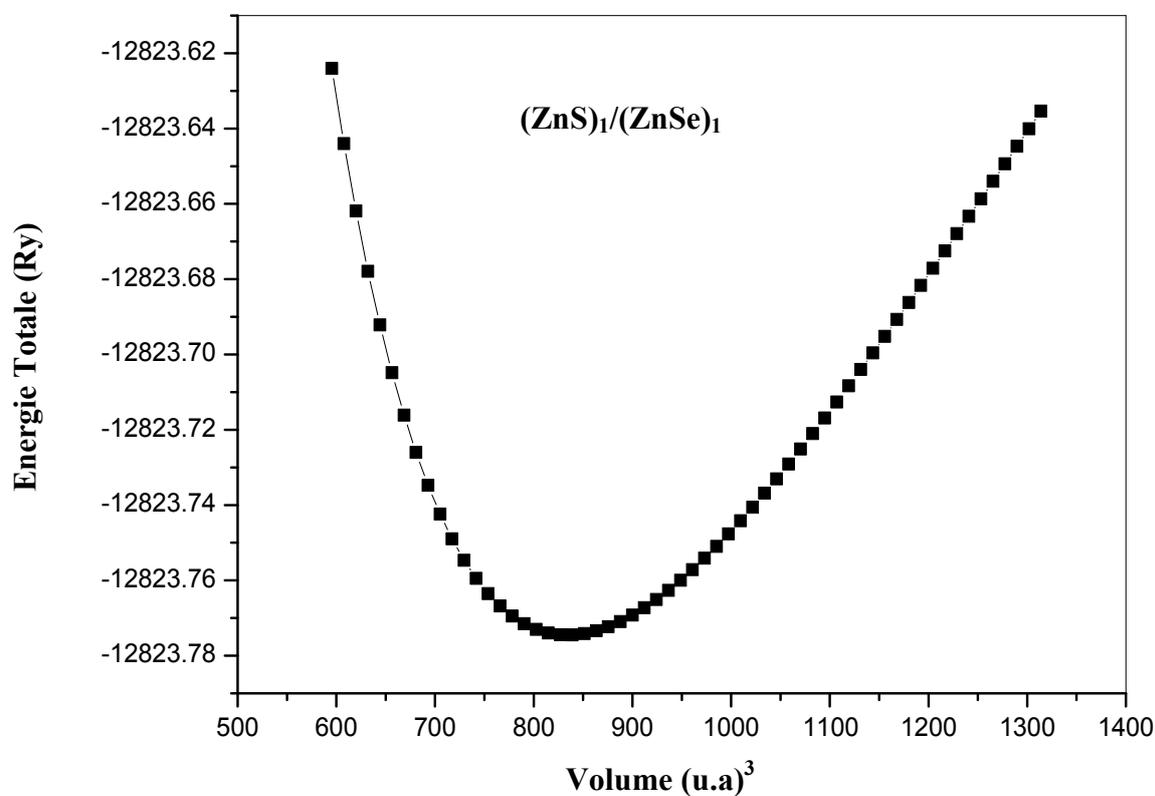


Figure III-II-1-1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(ZnS)_1/(ZnSe)_1$

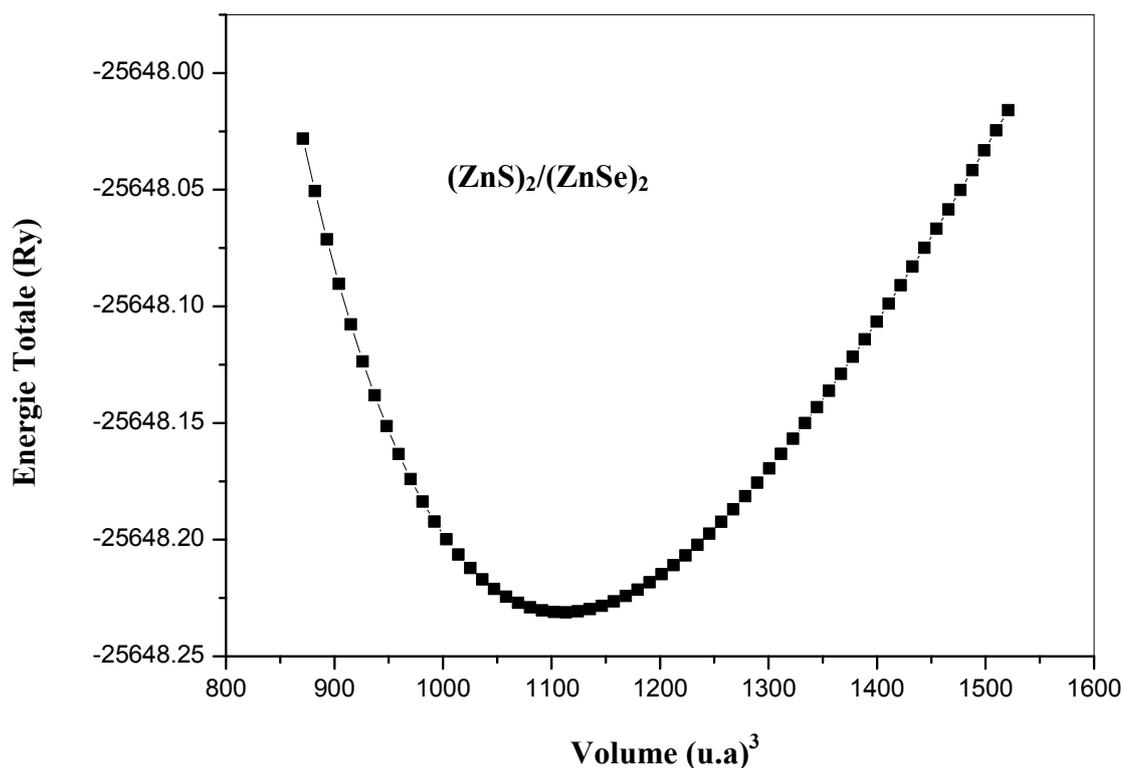


Figure III-II-1-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $(\text{ZnS})_2/(\text{ZnSe})_2$

Le tableau III-II-1 montre les résultats structuraux obtenus pour nos superréseaux $(\text{ZnS})_n/(\text{ZnSe})_n$ pour les deux configurations ($n=1$ et 2).

Tableau III-II-1 : Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 des deux configurations $(1, 1)$ et $(2, 2)$ du $(\text{ZnS}/\text{ZnSe})_n$.

Composés	a_0 (u. a)	B_0 (GPa)	B'_0
$(\text{ZnS})_1/(\text{ZnSe})_1$	11.86	34.55	4.59
$(\text{ZnS})_2/(\text{ZnSe})_2$	20.71	74.25	4.51

- ✓ Nous constatons d'après le tableau III-II-1, que nous avons trouvé les paramètres des superréseaux, le paramètre $a_{2,2}$ est deux fois plus grand que $a_{1,1}$ et que le module de compressibilité augmente avec le nombre de monocouche impliquant que les SLs(2-2) est plus dur que les SLs(1-1).

III-II-2/ Propriétés électroniques:

Les structures des bandes le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin sont calculées par rapport aux paramètres de mailles à l'équilibre obtenue par l'approximation LDA sont représentées dans les figures suivantes :

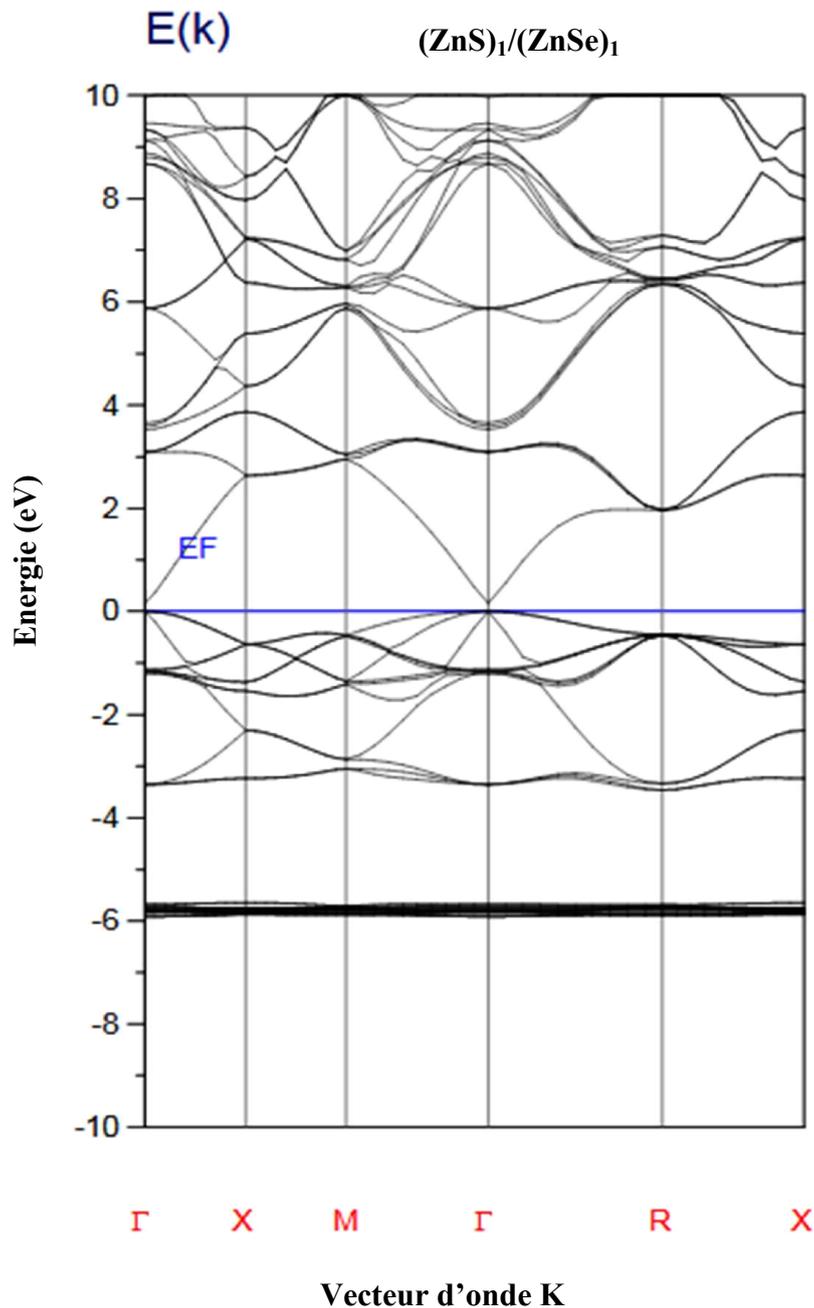


Figure III-II-2-1: Structure de bande de superréseau $(\text{ZnS})_1/(\text{ZnSe})_1$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin.

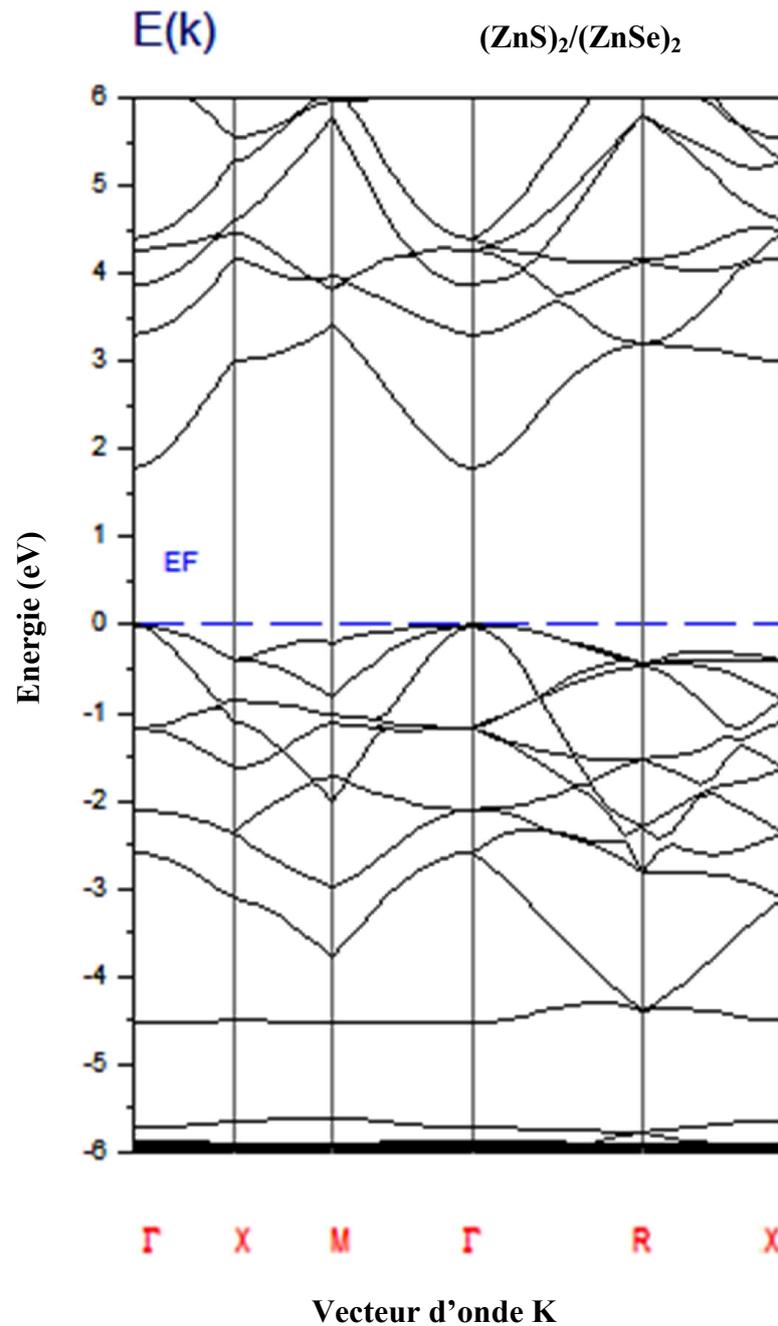


Figure III-II-2-2: Structure de bande de super-réseau $(\text{ZnS})_2/(\text{ZnSe})_2$ le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin.

Les résultats des gaps d'énergies obtenus par utilisation des valeurs optimisées du paramètre de maille calculées par l'approximation LDA, sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III-II-2: Les énergies de bandes les deux configurations SLs(1.1) et SLs(2.2).

	$E_{g(\Gamma-\Gamma)}$ (eV)
$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$	0.15
$(ZnS)_2/(ZnSe)_2$	1.79

- ✓ A partir des valeurs des énergies des gaps directs des super-réseaux $(ZnS)_n/(ZnSe)_n$ et pour les deux configurations ($n = 1$ et 2), nous voyions clairement que les minimums des bandes des conductions et les maximums des bandes des valences trouvent au même point de haute symétrie (Γ), donc ses matériaux posséderont des gaps directe au point (Γ) et sont classés comme des semiconducteurs dans les conditions normale. D'autre part, on observe une proportionnalité inverse entre le nombre de couche n et la valeur de gap correspondent.

Au meilleur de notre connaissance, il n'existe aucun résultat expérimental ou théorique disponibles à comparer avec nos résultats théoriques pour les valeurs ; de paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' et du gap énergétiques des superréseaux $(ZnS)_n/(ZnSe)_n$ étudiés pour les deux configurations.

Conclusion :

Dans ce travail, nous procédons que les superréseaux $(ZnS)_1/(ZnSe)_1$ et $(ZnS)_2/(ZnSe)_2$ sont très intéressants pour l'optoélectronique, car ils couvrent le domaine de longueurs d'ondes (λ) et de fréquence (ν) du spectre **infrarouge** dont $(ZnS)_1/(ZnSe)_1$ ($8.275\mu\text{m}$ avec $0.36 \cdot 10^{14} \text{ S}^{-1}$) et jusqu'au **visible** dont $(ZnS)_2/(ZnSe)_2$ ($0.693\mu\text{m}$ et $4.33 \cdot 10^{14} \text{ S}^{-1}$).

Bibliographie de chapitre III :

- [1] G. D. Lee, M. H. Lee, J. Ihm, Phys. Rev.B 52, 1459 (1995).
- [2] J. A. Van Vechten, T. K. Bergstresser, Phys.Rev. B 1, 3351 (1970).
- [3] D. J.Chadi, Phys. Rev. B 16, 790 (1977).
- [4] P. A. Feldders, C. W. Myles, Phys. Rev. B 29, 802 (1984).
- [5] A. Baldereschi, E. Hess, K. Maschke, H. Neumann, K. R. Schulze, K. Unger, J. Phys. C10, 4709 (1977).
- [6] Z. Charifi, H. Baaziz, N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 84, 273 (2004).
- [7] J. E, Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199, (1987).
- [8] S. H.Wei, A. Zunger, Phys. Rev.B 43, 1662 (1991).
- [9] F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1257 (1978).
- [10] Bal.K.Agrawal*, Savitri Agrawal, Rekha Srivastava, Effect of atomic relaxation on the valaence band offset and the interface states in ZnS/ZnSe (110) superlattices, A 431 84-95 ELSEVIER (19 February 1999).
- [11] A.Qteish, M Abu-Jafar and A.Nazzal, The instability of the cinnabar phase of ZnS under high pressure, J.Phys. Condens. Matter 10 5069-5080 (19 March 1998).
- [12]Nazzal .A and Qteish. A, Phys.Rev.B 53 R7622 1996.
- [13] S.Ves, U.Schwarz, N.E-Christensen, K.Syassen, M.Cardona, Phys.Rev.B42, 9113 (1990).
- [14] Jaffe J E, Pandey R and Seal M J Phys.Rev.B47 6299 1993.
- [15] Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology; Landolt-Bornstein New Series Group III, vol 17b, ed O Madelung et al Berlin: Springer (1982).

- [16] Haitao Chen, Yipei Hu, Xianghua Zeng; Green photoluminescence mechanism in ZnS Nanostructures, Springer, (2010).
- [17] P.Baranski, V.Klotchkov, I.Potykentch, électronique des semiconducteur, Ed. Mir Moscow (1978).
- [18] H.Okuyama, Y.K ishita, et A.Ishibashi, Phys.Rev.B 57, 2257 (1998).
- [19] Ji-Hui Yang, Shiyu Chen, Wan-Jian Yin, and X.G.Gong, Electronic structure and Phase stability of MgTe, CdTe, and their alloys in the B3, B4and B8structures, physical reviewB79, 245202 (2009).
- [20] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, Phys review B Vol52, 3 (1995).
- [21] S. H. Wei, A. Zunger, Phys.Rev.B 60, 5404 (1999).
- [22] P.Baranski, V. Klotchkov, I. Potykeritch, Electronique des Semiconducteurs, Ed. Mir Moscow, (1978)
- [23] Landolt-Bornstein. Numerical data and functional relationships in science and technolgt-crystal and solid state physics, vol. 22a (1987), vol. 17a,b (1984) et vol. 18 (1984), ediaè parO. Madelung et M. Schulz, Springer-Verlag, Berlin
- [24] GAINES J.M., PERTRUZZELLO J., GREENBERG B.Structural Properties of ZnSe Films Grown by Migration Enhanced Epitaxy App. Phys. Lett. 73, 2835, (1992).
- [25] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, (1998) 2257.
- [26] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloy. Compd. 5 (2003) 22.
- [27] B.H. Lee, J. Appl. Phys. 41 (1970) 2988
- [28] Zerroug, S., Sahraoui, F.A., Bouarissa, N.:Eur.Phys.j.B57 9 (2007).

- [29] Alan Owens*, A. Peacock, Compound Semiconductor radiation detectors, A 531 18- 37 ELSEVUUER (11 June 2004).
- [30] A.Qteish, M Abu-Jafar and A.Nazzal, The instability of the cinnabar phase of ZnS under high pressure, J.Phys.: Condens. Matter 10 5069-5080.(19 March 1998).
- [31] Haitao Chen, Yipei Hu, Xianghua Zeng ;Green photoluminescence mechanism in ZnS Nanostructures, Springer, (2010).
- [32] Zakharov, A.Rubio, X.Blase, M.L Cohen, et S.G.Lowie. Phys. Rev.B, vol 50, N⁰15, (1994).
- [33] R.A.Casali, and N.E Christensen, Solid State Commun.108, 793 (1998)
- [34]S.G.Lee, et K.J.chang, Phys.Rev B52, 1918(1995).
- [35] Chung-Liang Cheng, Yang-Fang Chen, Low temperature Synthesis of ZnSe nanowires by self-catalyticliques Solid growth, Materials Chemistry and physics 115, 158-160 (2009).
- [36] A. Owens, A. Peacock. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A 531.20 (2004)
- [37] Nadir SEKKAL. Initiation au Calcul des Structures de Bandes, Introduction aux hétérostructures Semiconductrices. Support de Cours de Post-Graduation & Applications (Physique). (ENSET–ORAN).

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier quelques propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs binaires le Sulfure de Zinc (ZnS) et le Sélénure de Zinc (ZnSe) avec leurs constituants de base des superréseaux $(\text{ZnS})_n/(\text{ZnSe})_n$ ($n=1$ et 2), dans la phase Zinc-Blende. Nous avons trouvé les valeurs, des paramètres de réseau d'équilibre, des modules de compressibilité, les densités de charges électroniques telle que ces structures de bandes, avec les prédictions théoriques et expérimentales.

Au cours de ce travail nous avons étudié les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales et électroniques. Pour cela, nous avons employé 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).

Nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales et électroniques du **ZnS** et **ZnSe** qui représentent les constituants de base des superréseaux $(\text{ZnS})_n/(\text{ZnSe})_n$, dans les phases Zinc-Blende, nous avons trouvé les valeurs, des paramètres de réseau d'équilibre a_0 , des modules de compressibilité B_0 et sa dérivé B'_0 , qui sont en bon accord avec ceux calculés par l'expérience et par d'autres techniques théoriques. Nous avons conclu que ces binaires le ayant le comportement semiconducteur à transition direct (Γ - Γ).

Concernant les superréseaux, si on commence par les propriétés structurales, nous avons trouvé les paramètres des superréseaux tels que le paramètre $a_{2,2}$ est le double de la valeur de $a_{1,1}$ et que le module de compressibilité augmente avec le nombre de monocouche impliquant que les SLs(2-2) est plus dur que les SLs(1-1).

Pour les propriétés électroniques des superréseaux on a prédit les structures des bandes électroniques de ces superréseaux pour les deux configurations qui au meilleur de notre connaissance n'a pas été étudié avant ni expérimentalement ni théoriquement. nous voyions clairement que ses matériaux posséderont des gaps directs au point (Γ) et sont classés comme des semiconducteurs dans les conditions normales. D'autre part, on observe une proportionnalité directe entre le nombre de couche n et la valeur de gap correspondant.

Ces résultats ont un intérêt important pour le développement des dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes lasers.