

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

MEMOIRE DE MASTER

EN
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Présenté par :

BOUDOUANI MOHAMMED SALH EDDIN

THÈME

**Etude Ab initio des propriétés structurales et électroniques de
l'Interface ZnTe / ZnSe.**

Soutenu le : 01 / 07 / 2017 devant le jury :

Mr. Abdelnour BENZAIR	Professeur	Président	Université de Djillali liabes SBA
Mme. Soumia LARDJANE	MCB	Examineur	Université de Médéa
Mr. Benali RERBAL	MCB	Encadreur	Université de A. Belkaïd, Tlemcen

Année Universitaire 2016 -2017

Science

*Never solves a problem without creating ten more
Ne résolut jamais un problème sans créer dix autres*

George Bernard Shaw

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de la Division Etude et Prédiction de Matériaux (EPM) de l'Unité de Recherche Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER).

En premier lieu, je tiens à remercier « ALLAH » tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce travail.

Je remercie Monsieur **Merad Ghouti** le directeur de laboratoire (EPM). Et Professeur de l'université de Tlemcen, Qu'il m'a permis de travailler dans les meilleures conditions matérielles et humaines.

Je remercie aussi mon encadreur Monsieur le Dr **Rerbal benali** maître de conférences à l'université de Tlemcen pour avoir encadré efficacement cette thèse. Je le remercie pour ses discussions utiles et fructueuses, ainsi que ses conseils, qui m'ont été très précieuses.

Je remercie vivement Monsieur **A. BENZAIK** Professeur à l'université de Djillali liabes de sidi bel Abbes, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de présider le jury de thèse. Je tiens à remercier également, Mme **LARDJANE Soumia** maître de conférences à l'université de Media de m'avoir accepté de juger et examiner ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **BENABADJI Mostafa Kerim** Docteur à école préparatoire d'Oran, pour m'avoir aidé dans ce travail par Ses compétences, ses conseils et ses qualités humaines.

Je n'oublierai pas d'exprimer mes vifs remerciements aux membres du Division Etude et Prédiction de Matériaux (EPM) et mes collègues « Habib, Boubou, Yakil, Ghouti, Mohammed, Djazia, Nesrine, Ouahiba et Zineb » de l'option de Master « physique de la matière condensée ».

Enfin, Je tiens à adresser tous mes remerciements les plus chaleureux à mes parents pour leur soutien moral et financier inconditionnels.

Dédicace

Grâce à Allah « el Kadir »

Je dédie ce travail :

*A mon meilleur exemple Mes chers parents que j'aime
plus que tout le monde*

« Allah les protèges ».

*Ma chère grande mère que son amour et ses prières me
protège.*

A Mes frères et mes sœurs

A tous Mes amis

A tous les Membres de Chem Club

A tous les Membres de Bibliophiles Algerian

El-MotachaeL

Table des Matières

Remerciements	I
Dédicace	II
Table des Matières	III
Liste des Tableaux	V
Liste des figures	VI
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Présentation des matériaux II-VI étudiés	4
Introduction	5
I.1. Propriétés physiques	5
I.1.1. Configuration électronique des composés	5
I.1.2. Structure cristalline	6
I.2. Composés ZnSe et ZnTe	8
a) ZnSe	8
b) ZnTe	9
I.4. Références	10
Chapitre II. Boîtes quantiques : Intérêts, application	11
II.1. Les nanostructures	12
II.2. Les structures de basse dimensionnalité	12
II.3. Les Boîtes quantiques	15
II.3.1. Intérêt et applications des boîtes quantiques	16
II.3.1.1. Les intérêt des boîtes quantiques	16
II.3.2. Les applications	17
II.3.2.1. Les applications électromagnétiques « MRAMs ».....	17
II.3.2.2. Les applications dans l'optoélectronique et la photonique.....	17
II.3.2.3. Les applications biologique et médicale.....	19
I.4. Réalisation des boîtes quantiques	21
I.4.1. Epitaxie par jets moléculaires	21
a) Principe de fonctionnement	21
b) L'épaisseur critique et le mode de relaxation.....	23
c) Déformation élastique d'une couche épitaxiale	24

d) La croissance auto-organisée Stransky-Krastanov (SK)	24
e) Encapsulation d'îlots de ZnTe	26
1- La température de substrat lors de l'encapsulation	26
2- Le mode de croissance : MBE– MEE	27
3- Le rapport de flux Se/Zn	28
I.6. Références	31
Chapitre III : Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT)	34
III.1. Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT).....	35
III.1.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
III.1.2. Les équations de Kohn et Sham	37
III.2. Approximation pour le terme d'échange et de corrélation (XC)	39
III.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	39
III.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	40
III.3. Implémentation de la DFT dans l'étude des propriétés des matériaux	41
III.3.1. Les pseudopotentiels	41
III.3.1.1. Les pseudopotentiels à normes conservée (NCP)	43
III.3.1.2. Les pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt	43
III.4. Les techniques numériques	44
III.4.1. Supercellule	44
III.4.2. Le code de calcul VASP	44
III.5. Modélisation des interfaces	45
III.6. Calcul de l'énergie d'interface	46
III.6.1. Limites du potentiel chimique	47
III.8. Références	48
Chapitre IV : Résultats et discussions	50
IV.1. Etude structurale et électronique du ZnTe & ZnSe massif	51
IV.2. Modélisation des interfaces	54
IV.2.1. Etude de relaxation de la hétérostructure ZnSe_ZnTe_ZnSe	54
IV.2.2. Méthode de calcul de l'énergie d'interfaces	55
IV.2.3. Détails des calculs au niveau des interfaces	61
IV.2.3.1 La densité de charge électronique	61
IV.2.3.2. Les énergies libres des différentes Calculs de l'interface ZnTe/ZnSe ..	61

IV.3 Références.....	66
Conclusion générale.....	67

Liste des Tableaux

<i>Chapitre I : Présentation des Matériaux II-VI étudiés</i>	
1- Tableau 1: Tableau périodique (en gras : éléments II et VI étudié)	05
2- Tableau 2: La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.	06
3- Tableau 3: Paramètre de maille et l'énergie de gab Eg des composés étudiés à 300 K.	07
<i>Chapitre IV : Résultats et Discussions</i>	
4- Tableau 1 : Propriétés structurales calculées : le paramètre de maille (a), le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.	52
5- Tableau 2 : Le Nombre des particules (N_i) et les énergies total (E_{tot}) pour chaque Calcul..	55
6- Tableau 3 : Potentiels chimiques calculés des matériaux considérés en phase bulk	62
7- Tableau 4 : l'enthalpie de formations résultantes des matériaux considérés en (eV).	62

Liste des Figures

<i>Chapitre I : Présentation des Matériaux II-VI étudiés</i>	
1- Figure 1 : Structure zinc blende de ZnSe avec le tétraèdre.	07
<i>Chapitre II : Boite quantique, Intérêt et Application</i>	
2- Figure 1 : Évolution de la densité d'états avec le niveau de confinement quantique : fig (a) massif 3D, figure (b) : puits quantique (système 2D) , fig (c) : fil quantique (système 1D) et fig (d) : boîte quantique (système 0D).	13

3- Figure 2 : Boîte semi-conductrice ‘réaliste’ (morphologie + densité d’états électronique).	15
4- Figure 3 : Exemples de cavités destinées aux applications photoniques.	17
5- Figure 4 : <u>A gauche</u> : (A) (B) et (D), Détection d’antigènes nucléaires et double marquage anticorps et boîtes quantiques sur des cellules de peau humaine, (C) aucun marquage. <u>A droite</u> : Images en microscopie des cellules marquées et non marquées sous différentes conditions d’éclairage A observation directe sous lumière blanche de cellules marquées avec le SiC, C : cellules non marquées ; (B), et (D) : Image en fluorescence (B UV-violet), (C : Bleu), (D : Vert) [I.30].	19
6- Figure 5 : épitaxie par jets moléculaires. « EJM ».	22
7- Figure 6 : Principe de fonctionnement de l’épitaxie par jets moléculaires « EJM »	23
8- Figure 7 : différence désaccord de maille.	23
9- Figure 8 : le diagramme RHEED présente des tiges avec modulation, c’est à dire une "tendance 3D".	24
10- Figure 9 : Les modes de croissance : Frank-Van der Merwe, Volmer-Weber et Stransky-Krastanov (SK).	25
11- Figure 10 : (a) et (b) Images obtenues en microscopie à force atomique(AFM) par J.M.Moison . (c) Image obtenue en microscopie électronique à transmission (TEM) d'une boîte quantique ZnTe/ZnSe vue en coupe.	25
12- Figure 11 : Images TEM d’un plan d’îlots ZnTe encastré dans deux barrières, pour deux échantillons encapsulés en une couche ZnSe en excès de Se à une température de croissance de 280°C (a) et 150°C (b).	27
13- Figure 12 : Images TEM d’un plan d’îlots ZnTe encastré dans deux barrières, l’encapsulation a été élaborée en MEE. Apparition des structures formées des alliages ordonnés, de faible densité.	28
14- Figure 13 : Images TEM d'un plan d'îlots ZnTe encastré dans deux barrières ZnSe, l'encapsulation a été élaborée en MBE suivant différent rapport de flux Se/Zn : a) sous excès de flux de Se, b) avec un rapport stœchiométrique $(\emptyset Se) = (\emptyset Zn)$ et c) sous un excès de flux de Zn.	29
15- Figure 14 : Images TEM d'un plan d'îlots de ZnTe encapsulé par une couche ZnSe en excès de flux de Zn, épitaxiée en MBE à T = 240°C. Observation des structures semi-sphériques qui représente les boîtes quantiques.	30

Chapitre III : Théorie de la Fonctionnelle de Densité « DFT »	
16- Figure 1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	38
17- Figure 2 : Représentation schématique du pseudopotentiel V_{ps} et de la pseudo-fonction d'onde ϕ_{ps} comparée au véritable potentiel V et fonction d'onde ϕ . Les valeurs sont données en fonction du rayon r à partir du noyau.	43
18- Figure 3 : Système réel, la supercellule qui le décrit.	44
Chapitre IV : Résultats et Discussions	
19- Figure 1: l'énergie totale E_{tot} en fonction K-PONITS ; (a) :ZnSe , (b) :ZnTe.	51
20- Figure 2 : Variation de l'énergie totale E_{tot} en fonction de Volume ; (a) :ZnSe , (b) :ZnTe.	53
21- Figure 3: Super-cellule de ZnSe_ZnTe_ZnSe constituées de 64 atomes.	54
22- Figure 4 : Supercellule de Calcul originale.	56
23- Figure 5: Supercellule de Riche Zinc (Zn) (01).	57
24- Figure 6: Supercellule de Riche Zinc (Zn) (02).	58
25- Figure 7: Supercellule de Riche Sélénium (Se) (01).	59
26- Figure 8: Supercellule de Riche Sélénium (Se) (02).	60
27- Figure 9: Energie de Formation de l'interface (γ) en fonction de potentiel chimique de zinc μ_{Zn} .	63
28- Figure 10: Contours de la densité de charge dans le (010) de l'interface originale.	65
29- Figure 11: Contours de la densité de charge dans le plan (010) des interfaces (a) riche Zn(1) et (b) riche Zn(2).	65

Introduction générale :

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

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort remarqué dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques.

Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constante diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération, 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.

Le séléniure de zinc (ZnSe), le tellure de zinc (ZnTe) fournissent des aspects intéressants pour l'investigation de la physique fondamentale, car ils présentent une liaison covalente et réduisent la polarité des éléments et sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI le plus importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible et dans la région bleue du spectre. Ils sont aussi largement utilisés pour leur grande efficacité dans les boîtes quantiques.

Le but de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques des boites quantiques ZnTe/ZnSe et de résoudre le problème d'aplatissement à partir d'une calculé Ab initio dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).et on utilisant le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).

Après cette introduction, le mémoire s'organise autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre on a fait une présentation sur les matériaux étudiée et décrire leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre présente une recherche bibliographique détaillée sur les boîtes quantiques et son intérêt, application et élaboration puis nous avons discuté sur comment le problème d'aplatissement est résolu expérimentalement.

Le troisième chapitre traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente la méthode ab-initio qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés l'alliage ZnTe et ZnSe, Nous avons également décrit l'approximation utilisées dans cette thèse, ainsi que le code VASP. Et l'application pratique pour le calcul des Energies d'interfaces. ZnTe/ZnSe

Le quatrième chapitre nous avons présenté les résultats et les discussions sur nos calculs pour les énergies d'interfaces ZnTe/ZnSe aux différentes conditions de l'excès choisies.

Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

C

hapitre I :

Présentation des matériaux II-VI étudiés

*L'attribution d'une réalité physique quelconque aux calculs de l'histoire passée de
l'électron est pure affaire de goût.*

Werner Heisenberg

I.1. Introduction :

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les composés d'éléments des colonnes sont des semi-conducteurs permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1 eV [I.1]. Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photos détectrices dans UV, le visible ou dans l'infrarouge.

I.2. Propriétés physiques :

I.2.1. Configuration électronique des composés :

On rencontrera dans ce travail des composés semi-conducteurs du type II-VI à structure zinc blende. ils sont formés des éléments des colonnes IIA-B (Zn) et VIB (Se, Te) du tableau périodique de Mendeleïev, comme il est montré dans le **tableau I.1** en gras suivant :

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
<i>Li</i> ³	<i>Be</i> ⁴	<i>B</i> ⁵	<i>C</i> ⁶	<i>N</i> ⁷	<i>O</i> ⁸	<i>F</i> ⁹
<i>Na</i> ¹¹	<i>Mg</i> ¹²	<i>Al</i> ¹³	<i>Si</i> ¹⁴	<i>P</i> ¹⁵	<i>S</i> ¹⁶	<i>Cl</i> ¹⁷
<i>Cu</i> ²⁹	<i>Zn</i> ³⁰	<i>Ga</i> ³¹	<i>Ge</i> ³²	<i>As</i> ³³	<i>Se</i> ³⁴	<i>Br</i> ³⁵
<i>Ag</i> ⁴⁷	<i>Cd</i> ⁴⁸	<i>In</i> ⁴⁹	<i>Sn</i> ⁵⁰	<i>Sb</i> ⁵¹	<i>Te</i> ⁵²	<i>I</i> ⁵³
<i>Au</i> ⁷⁹	<i>Hg</i> ⁸⁰	<i>Tl</i> ⁸¹	<i>Pb</i> ⁸²	<i>Bi</i> ⁸³	<i>Po</i> ⁸⁴	<i>At</i> ⁸⁵

Tableau I.1 / Tableau périodique (en gras : éléments II et VI étudiés)

La configuration électronique atomique et le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont illustrés dans le **tableau (I.2)**.

<i>Elément</i>	Nombre atomique Z	Configuration électronique
<i>Zinc (Zn)</i>	30	$3d^{10} 4s^2$
<i>Sélénium (Se)</i>	34	$3d^{10} 4s^2 4p^4$
<i>Tellure (Te)</i>	52	$4d^{10} 5s^2 5p^4$

Tableau I.2 : La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.

L'élément II fournit 2 électrons de valence (provenant d'une orbitale s) et l'élément VI en fournit 6 (2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément comme pour tous les semi-conducteurs (IV-IV, III-V, II-VI). Les orbitales atomiques vont alors s'hybrider pour former des liaisons inter-atomiques de type sp^3 où chaque cation (élément II) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anion (élément VI) et réciproquement (**Figure I.1**). Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [I.2]. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II.

I.2.2. Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI et particulièrement les composés ZnSe et ZnTe ont une structure cristallographique de type Zinc Blende (Sphalérite) représentée sur (**la figure I.1**). Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées, l'un d'éléments II, l'autre d'éléments VI, décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire $(1/4 ; 1/4 ; 1/4)$. La maille élémentaire comporte quatre atomes répartis selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$. Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposé.

La structure cristalline de type zinc blende présente un taux de compacité maximale de l'ordre de (34%) et qui est le taux de remplissage. Elle est donc considérée comme une structure ouverte d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers. L'arête du cube notée a : est le paramètre de maille du matériau.

Le tableau (1.3) récapitule les valeurs des paramètres de réseau dont nous aurons besoin.

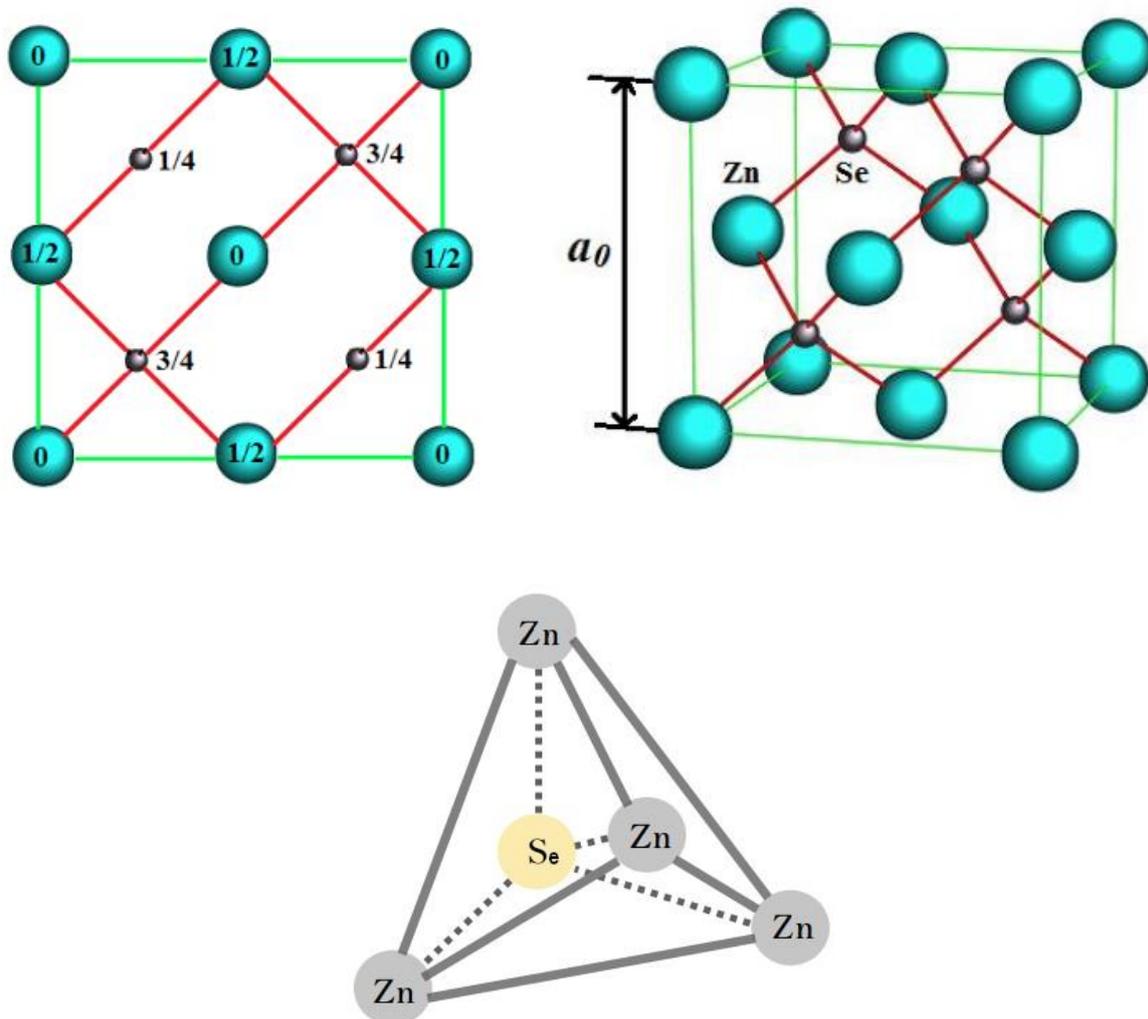


Figure 1.1 : Structure zinc blende de ZnSe avec le tétraèdre.

Composé	Paramètre de maille a (Å)	E_g (eV)
ZnSe	5.668 [L.3]	2.70
ZnTe	6.103 [L.3]	2.27

Tableau 1.3 : Paramètre de maille et l'énergie de gab E_g des composés étudiés à 300 K.

1.3. Les composés ZnSe et ZnTe :

Les Composés de zinc ZnX (X = Se, Te) sont le prototype de semi-conducteurs II-IV qui ont fait l'objet d'intenses recherches à cause de leurs transitions de phase et applications considérables dans les dispositifs optoélectroniques. Dans les conditions ambiantes, les chalcogénures de zinc cristallisent dans la structure zinc blende.

Bien que ces deux composés ZnSe et ZnTe ont une transitions de phase induites par la pression élevée ne sont pas les mêmes. Généralement à une pression élevée, le composé ZnSe subit une transition de phase du premier ordre de la phase zinc blende (B3) à la phase NaCl (B1) [I.4, I.5]. Jusqu'à présent, plusieurs expériences ont été menées sur leur transition de phase. Ces expériences mesurent la pression de transition de phase de ZnSe et donnent des valeurs d'environ 13.5 GPa [I.6].

Les expériences de Raman ont montrées l'existence des anomalies au-dessous de cette pression [I.7, I.8, I. 9]. McMahon et Nelmes [I.10] ont observé cependant une transition continue très lente de NaCl \rightarrow Cmcm à 30.0 GPa. Ils ont également observé la possibilité d'une autre déformation au-dessus de 48 GPa. Les transitions de phase de ces composés ont été aussi étudiées par de nombreux auteurs avec diverses méthodes de calcul où ils ont montré que la transition phase de haute pression de ZnSe se produit à une pression autour de 13.7 GPa [I.11,I.12].

Le composé ZnTe présente un comportement différent sous haute pression, en transformant à la phase du cinnabare à 9.5 GPa [I.13]. D'autres résultats des études expérimentaux et théoriques de la phase de transition de ZnTe ont confirmé l'existence de trois phases de transitions (zinc blende \rightarrow cinnabare \rightarrow Cmcm), bien que la présence d'une structure roksalte après Cmcm reste incertaine. [I.14, I.15, I.16]

a) ZnSe :

Le séléniure de zinc est un composé chimique binaire, solide ionique jaune à rouge clair, à base de zinc 'Zn' et de sélénium 'Se', de formule ZnSe. Ce corps se trouve rarement dans la nature. Danc il peut être produit au laboratoire soit dans le réseau cristallin cubique (plus commun) soit hexagonal.

ZnSe est un semiconducteur intrinsèque présente une valeur de band interdite d'environ 2,70 eV à 300 K. [I.17, I.18].

Le séléniure de zinc peut être dopé par un dopage de type N avec un halogène .

b) ZnTe :

Le tellure de zinc a naturellement une structure cristalline cubique de type zinc-blende, avec un paramètre de maille de 6.103 \AA . Sa bande interdite vaut 2.4 eV [I.17] à basse température, 2.27 eV à 300 K [I.18]. Ce matériau est utilisé depuis longtemps dans les laboratoires, qui permet de profiter de faire certain de la croissance épitaxiale de ce composé, en ce qui concerne les températures et les flux en excès. Il s'agit, de plus, d'un semi-conducteur que l'on sait bien doper p (avec de l'azote par exemple).

I.4. Références :

- [I.1] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. Iitz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim and U. Lunz, (1997) *Phys. Status Solidi B*202: 645.
- [I.2] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [I.3] Type-II ZnTe/ZnSe quantum dots and quantum wells, *Rita Najjar*, Régis André, Lucien Besombes, Catherine Bougerol, H. Mariette, *Superlattices and Microstructures*, **46** (2009), 253-257.
- [I.4] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mujica, *Phys. Status Solidi B* 198 (1996) 439.
- [I.5] S. Ves, W. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen and M. Cardona, *phys. Rev. B* 42 (1990) 9113.
- [I.6] K.J. Chang, S. froyen and M.L. Cohen, *Solid State Commun.* 50 (1984) 105.
- [I.7] R.J. Nemes and M.I. McManhon, *Semiconductor and Semimetals*, vol. 54 (1998), ed. T. Suzuki, P. Willian, and R. K. Willardson and references therein, Academic, New York (1998).
- [I.8] R. G. Greene, H. A. Luo, and A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids* 56, (1995) 521.
- [I.9] Ch.-M. Lin, D.-S. Chuu, T.-J. Yang, W.-Ch. Chou, J.-A. Xu, and E. Huang, *Phys. Rev. B* 55, (1997) 13641.
- [I.10] R. J. Nemes, and M. I. McMahan, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 663.
- [I.11] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, *J. Alloy. Compd.* 5 (2003) 22.
- [I.12] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 4658.
- [I.13] S. Ves, K. Stroössner, N.E. Christensen, C.K. Kim, M. Cardona, *Solid State Commun.* 56 (1985) 479.
- [I.14] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gauthier, and J.P. Itié, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 8683.
- [I.15] G.-D. Lee and J. Ihm, *Phys. Rev. B* 53, 7622 (1996).
- [I.16] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13 025.
- [I.17] I. P. Smorchkova and N. Samarth, "Observation of a two-dimensional electron gas in modulation-doped ZnTe/CdSe quantum wells," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 24, pp. 3193–3195, 1998.
- [I.18] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Wiley, Apr. 2005.

C

hapitre II :

Boites quantiques : Intérêts, applications

L'art est fait pour troubler.

La science rassure

– Citation : Thomas Edison –

II.1. Les nanostructures :

Depuis quelques années, la miniaturisation des composants devient un objectif prioritaire pour augmenter la performance des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Cette quête stimule d'une part l'étude des dispositifs de tailles nanométriques et d'autre part l'exploration de voies alternatives qui permettraient une poursuite du développement des capacités de calcul des circuits intégrés. En électronique de spin, le succès de la miniaturisation des composants semi-conducteurs et magnétiques a déjà permis de réduire fortement le nombre d'atomes nécessaire au stockage d'un bit d'information. Le stockage d'un bit classique d'information sur un atome individuel serait la limite ultime.

D'autre part, avec le développement des techniques de croissance, il est devenu possible d'associer différents semi-conducteurs au sein d'un même cristal (i.e. en conservant la continuité du réseau cristallin), démultipliant ainsi les possibilités offertes par les semi-conducteurs. Ainsi, la réalisation de nanostructures permet non seulement de localiser les électrons dans une très petite région de l'espace mais également de façonner la structure des états énergétiques du matériau. On peut alors envisager de manipuler les états quantiques de ces nanostructures, ce qui ouvre des perspectives importantes, surtout dans les domaines de la spintronique.

Il existe différentes techniques pour réaliser de tels dispositifs. Celle utilisée par l'équipe du laboratoire SPMM du CEA de Grenoble, est l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), qui après son avènement dans les années 60 a permis pour la première fois d'observer les effets de confinement quantique et de réduction de la dimensionnalité [II.1]. Désormais on sait réaliser des puits quantiques, des fils quantiques ou des boîtes quantiques [II.2].

II.2. Les structures de basse dimensionnalité :

Pour les matériaux massifs, on parle de matériau 3D, c'est-à-dire un cristal où l'ensemble des porteurs y sont libres de se déplacer dans les trois directions de l'espace. Dans le cadre du modèle à une bande parabolique, isotrope et dégénérée en spin, sans considérer les interactions coulombiennes, la densité d'état ρ_{3D} s'écrit :

$$\rho_{3D}(E) \propto (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 1})$$

où E_g est le gap du matériau considéré.

Les nanostructures semiconductrices sont réalisées en introduisant au sein d'un semiconducteur de grande bande interdite un second semiconducteur de bande interdite plus petite. Le matériau de faible bande interdite se comporte alors comme un puits de potentiel qui confine les électrons de conduction ou les trous. Ce confinement des porteurs de charge à (3D) matériau massif (**la figure II.1-d**), 2D (puits quantique) (**la figure II.1-b**), 1D (fil quantique) (**la figure II.1-c**) et 0D (boîte quantique) (**la figure II.1-d**) permet une discrétisation énergétique partielle, ou totale.

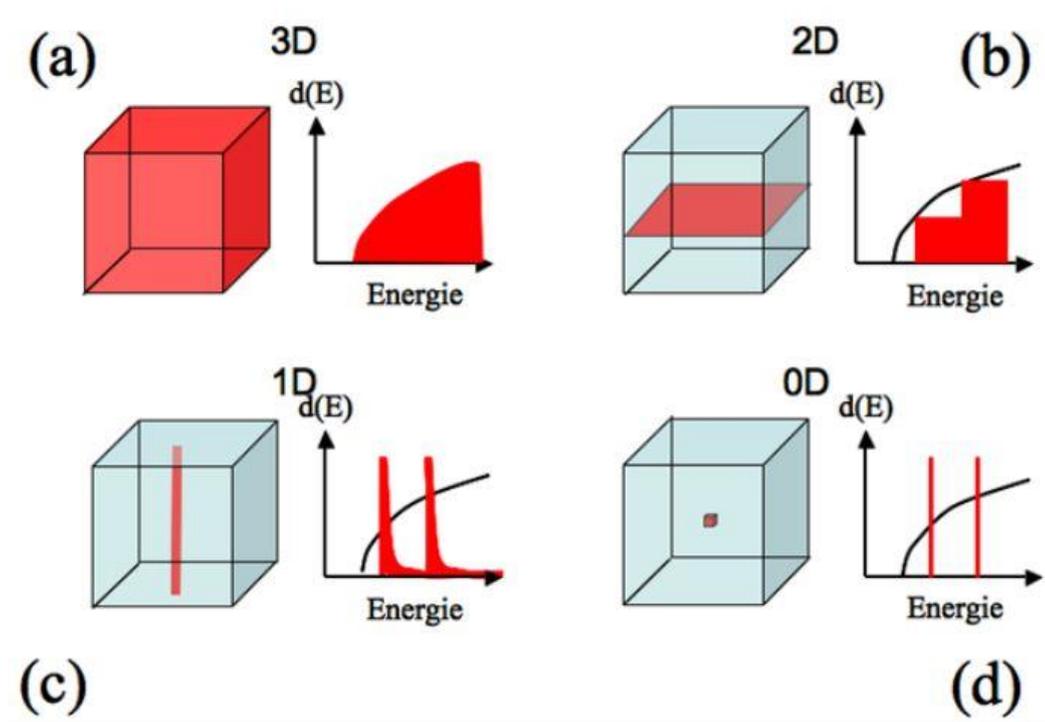


Figure II.1 – Évolution de la densité d'états avec le niveau de confinement quantique : fig (a) massif 3D, figure (b) : puits quantique (système 2D) , fig (c) : fil quantique (système 1D) et fig (d) : boîte quantique (système 0D). [II.3]

Ainsi, dans les nanostructures, il est possible de quantifier le mouvement des électrons (trous) du cristal en restreignant suivant au moins une des directions de l'espace leur déplacement sur une distance L inférieure à leur longueur d'onde de De Broglie définie par :

$$L \ll \lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e^*E}} \quad (\text{II. 2})$$

où E est l'énergie de l'électron (trou) par rapport au bas de la bande de conduction (haut de la bande de valence) et m_e^* est la masse effective de l'électron. Le confinement survient lorsque

l'une des dimensions L de l'espace dans lequel sont confinés les électrons devient de l'ordre de grandeur ou plus petite que la longueur λ_{DB} de De Broglie des électrons, qui est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il s'ensuit que les états électroniques ne vont plus correspondre à ceux du matériau massif, ils vont alors subir l'effet de confinement. Le confinement des porteurs dans une direction de l'espace a déjà été largement étudié dans des structures appelées puits quantiques.

Les porteurs sont confinés suivant l'axe de croissance et ont un mouvement libre dans le plan des couches. L'énergie des électrons dans ces structures est alors du type :

$$E_{e,n_z} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e} + E_{n_z} \quad (\text{II. 4})$$

où k_{\parallel} est le module du vecteur d'onde de l'électron dans le plan, et E_{n_z} une énergie prenant des valeurs discrètes du fait du confinement. Cette énergie de confinement dépend des caractéristiques du puits quantique, comme la largeur du puits et la hauteur de la barrière. La densité d'états électroniques dans un système 2D est en marche d'escalier. Elle présente un continuum d'états accessibles dû au fait que les électrons (trous) soient libres dans le plan (x, y) (**figure. I.1 (b)**), et elle est exprimée de la manière suivante :

$$\rho_{2D}(E) \propto H[E - (E_g - E_{n_z})] \quad (\text{II. 5})$$

où H est la fonction d'Heaviside.

Le confinement des porteurs dans une seule direction de l'espace permet la réalisation de structures dénommées fils quantiques (fig. I.1(c)) où l'énergie des porteurs et la densité d'état s'expriment comme suit :

$$E_{e,n} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_e} + E_{n_y} + E_{n_z} \quad (\text{II. 6})$$

$$\rho_{1D}(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E - E_{n_y} - E_{n_z}}} \quad (\text{II. 7})$$

Les porteurs sont confinés dans les trois directions ; l'énergie est donc totalement quantifiée :

$$E_{l,m,n} = E_x + E_y + E_z = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2} (l^2 + m^2 + n^2) \quad (\text{II. 8})$$

La densité d'états électronique est maintenant seulement discrète, comme celle des électrons dans l'atome (orbitales s, p, d). C'est ce qui vaut aux boîtes quantiques l'appellation «d'atomes artificiels» ou «macro-atomes». Leur intérêt optique réside dans leur spectre d'émission discret (à l'instar des transitions atomiques) et accordable (l'énergie d'émission étant fonction de la taille et des matériaux. N.B. Cette énergie peut encore être ajustée grâce à la variation du gap avec la température) **la Figure II.2 :**

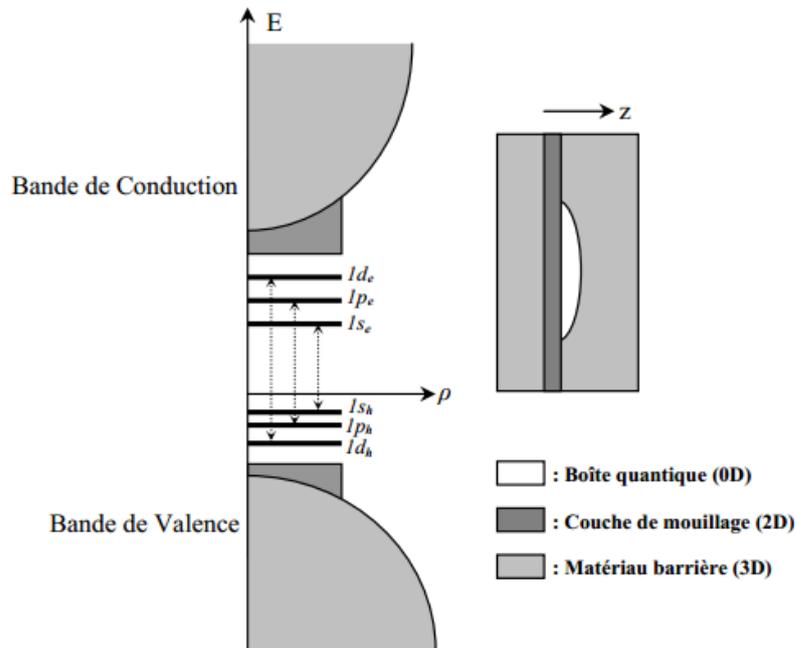


Figure II.2 - boîte semi-conductrice 'réaliste' (morphologie + densité d'états électronique). **[II.3]**

Nous allons, à travers cette partie, décrire les propriétés intéressantes qui pourraient résulter de l'utilisation des boîtes quantiques comme zone active d'un composant pour cela la réduction de la dimensionnalité de la DOS peut s'accompagner de performances intéressantes pour les composants optoélectroniques existants mais peut aussi offrir des applications nouvelles.

II.3. Les Boîtes quantiques :

Une boîte quantique ou point quantique, aussi connu sous son appellation anglophone « quantum dot », est une nanostructure de semiconducteur. De par sa taille et ses caractéristiques, elle se comporte comme un puits de potentiel qui confine les électrons (et les trous) dans les trois dimensions de l'espace, dans une région d'une taille de l'ordre de la longueur d'onde des électrons (longueur d'onde de De Broglie), soit quelques dizaines de nanomètres dans un semi-conducteur.

Les toutes premières boîtes quantiques furent, dans les années 1930, des inclusions semiconductrices d'une dizaine de nanomètre de diamètre (nano cristaux) dans une matrice vitreuse. Elles furent longtemps utilisées comme filtres optiques et leur confinement quantique n'a pu être mis en évidence que beaucoup plus tard. Le fait qu'elles soient dans une matrice amorphe empêche toute fois leur intégration dans des composants opto ou microélectroniques.

II.3.1. Intérêt et applications des boîtes quantiques :

II.3.1.1. Leurs intérêts :

L'amélioration constante des techniques d'épitaxie a permis de parfaitement contrôler les milieux actifs à boîtes quantique (confinement 0D) et de les amener au stade de la production. De nombreux travaux sur les effets de réduction de dimensionnalité ont montré que l'utilisation de boîtes quantiques pourrait répondre aux limitations des composants à puits, cet attrait considérable pour les structures de type boîtes quantiques [II.9] est d'ordre scientifique et technologique. L'intérêt scientifique réside dans la volonté de compréhension de la physique de telles nanostructures. En effet les boîtes quantiques se situent à l'intersection du domaine de la matière condensée et de la physique quantique. Par leurs propriétés électriques quantiques qui font de ces boîtes quantiques un intérêt particulier dans l'industrie électronique. Il existe une petite taille qui signifie que les électrons ne doivent pas se déplacer aussi loin qu'avec des particules plus grandes, de sorte que les appareils électroniques peuvent fonctionner plus rapidement.

Les boîtes quantiques peuvent émettre de la lumière si elles sont excitées, plus le point est petit, plus l'énergie de la lumière émettez est élevée. Cette capacité à créer des boîtes qui émettent un arc-en-ciel de couleurs suggère qu'ils pourraient être utilisés comme biosensors. Contrairement aux colorants actuellement utilisés comme biocapteurs, les boîtes quantiques ne se dégradent pas aussi rapidement. L'intérêt technologique vient des applications potentielles de ces nanostructures dans les dispositifs haute performance tels que les LEDs, les lasers, les mémoires optiques les MRAMs [II.10, II.11, II.12] ou encore dans l'information quantique [II.13] (car il est possible de générer des états quantiques utilisables dans la transmission de l'information). Ils peuvent également être utilisés pour émettre de la lumière blanche pour rétro-éclairage des écrans d'ordinateur portable. Il est également très prometteur d'utiliser des boîtes quantiques dans d'autres appareils électroniques à l'état solide. Les points quantiques peuvent parfois être utilisés comme lasers.

II.3.2. Les applications :

II.3.2.1. Les applications électromagnétiques « MRAMs »:

La réduction ultime de la taille et de la charge de l'appareil dans les dispositifs de mémoire à semi-conducteurs Cela conduit naturellement au régime quantique. Un prototype idéal est une hétérostructure de boîte quantique semiconductrice [II.14]. Au début, il a été réalisé Les boîtes quantiques auto-organisés peuvent être fabriqués dans une variété de matériaux avec une large gamme de propriétés électriques et optiques. Étant donné que l'adressage électrique direct d'énormes ensembles de tels points quantiques impliquerait d'énormes efforts technologiques, ils ont proposé d'utiliser l'adressage optique pour contourner ces difficultés [II.15, II.16]. L'adressage optique est possible uniquement si le multiplexage par domaine de longueur d'onde peut être réalisé.

Les boîtes quantiques auto-organisées présentent une distribution spectrale naturelle dans leur niveau d'énergie En raison des fluctuations de taille et de forme. Ils peuvent également être fabriqués avec Haute qualité optique et très faible densité de défauts. De telles hétérostructures de points quantiques sont donc un système très prometteur pour étudier le multiplexage par domaine de longueur d'onde Techniques. La charge optique dans des structures d'échantillons appropriées avec des boîtes quantiques incorporés a récemment été signalée [II.16]. Cependant une démonstration montre que la charge générée Conserve l'information spectrale initiale du processus d'excitation manquant.

II.3.2.2 Les applications dans l'optoélectronique et la photonique :

On retrouve les boîtes quantiques dans de nombreux domaines d'applications, principalement dans des dispositifs optoélectroniques et en photoniques (Des exemples des cavités sont présentés sur la **Figure II.3**) :

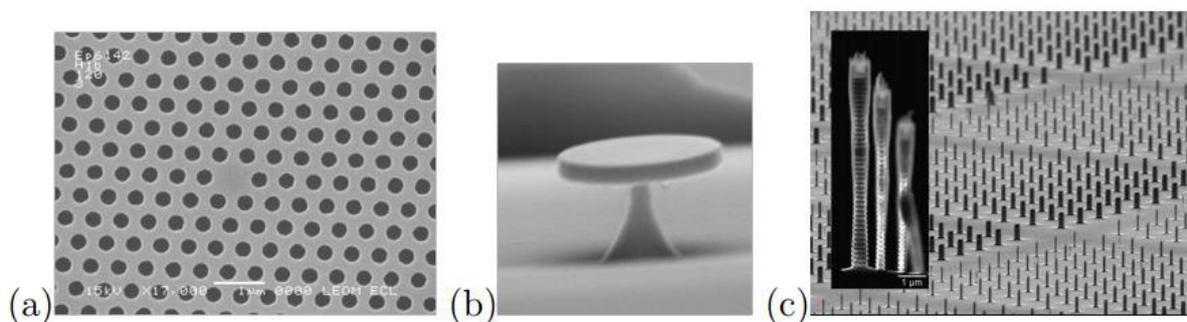


Figure II.3 – Exemples de cavités destinées aux applications photoniques.

- (a) Cavité à cristaux photoniques formée d'un trou manquant dans un cristal photonique parfait. Le cristal photonique est gravé dans une membrane GaAs de 180 nm d'épaisseur,
- (b) Microdisque GaAs, image au microscope électronique, Images INL
- (c) Cavités micropiliers (diamètre de 125, 250 et 400 nm) contenant une boîte quantique unique pour la génération d'états quantiques de la lumière. Image LPN. [II.3]

Les boîtes quantiques ont été préférées aux autres hétérostructures telles que les puits ou les fils quantiques dans les lasers car elles présentent plusieurs avantages :

- Étant donné le caractère discret des niveaux d'énergie, on peut envisager un gain supérieur à celui obtenu dans une structure à puits et d'abaisser le seuil du fonctionnement du laser. De plus, les recombinaisons non radiatives sont limitées [II.17].
- Le gain optique est plus élevé car les porteurs sont concentrés sur des gammes d'énergie plus étroites (au vu de la forme des pics de Dirac représentés sur la **figure II.1** : système 0D)
- La densité de porteurs ne changeant pas avec la température, le gain du laser reste stable.

Le régime de couplage faible se manifestant par l'effet Purcell a été observé pour la première fois dans des micropilules [II.18, II.19]. L'effet Purcell étant la réduction de la durée de vie radiative des excitons de la boîte par la présence d'un mode de cavité résonant, il a été observé que cette durée de vie est réduite d'un facteur 10 [II.20, II.19]. Le régime de couplage fort a également été mis en évidence dans les micro-piliers [II.21], dans les cristaux photoniques [II.22] et dans les micro-disques [II.23]. Le groupe de Yamamoto a réussi à réaliser une source de photons indiscernables [II.23], intéressante pour la cryptographie quantique [II.25, II.26, II.27]. On peut également se servir d'une boîte quantique comme source afin d'émettre deux photons intriqués [II.28, II.29].

-Comme dernière technologie récemment développée est apparu dans la fabrication des téléviseurs de marque Samsung de type QLED (Quantum Dot Light Emitting Diode) utilisent une nouvelle génération de boîtes quantiques, une technologie assez obscure lancée il y a quelques années déjà, que Samsung mettait en marché l'année dernière dans ses téléviseurs de la gamme SUHD et consiste sur ; Si le processus est flou, le résultat, heureusement, est beaucoup plus clair. Les téléviseurs QLED affichent ainsi un plus grand volume colorimétrique que les téléviseurs OLED, leurs couleurs sont constantes peu importe l'angle de vue et ils offrent une plus grande luminosité qu'auparavant (jusqu'à 2000 nits).

Pour quelques nouveautés de 2017 ; Les téléviseurs de Samsung QLED intègrent aussi quelques autres nouveautés cette année, dont plusieurs seront offertes dans certaines gammes plus abordables de l'entreprise. Le boîtier de connexion peut maintenant être relié au téléviseur par un câble optique mince et transparent (un atout qui perd un peu de son attrait considérant que le câble blanc utilisé pour alimenter l'écran est pour sa part aussi gros qu'auparavant) et le téléviseur est doté d'une nouvelle télécommande universelle assez jolie.

Les téléviseurs de Samsung QLED intègrent aussi la technologie HDR (High Dynamic Range "imagerie à grande gamme dynamique") 10 Plus et un système simplifié pour la pose au mur.

Parmi les autres nouveautés, notons que les écrans de l'entreprise intègrent directement la technologie Steam Link, qui permet de jouer à un jeu PC sur l'écran du salon grâce à une connexion Wi-Fi.

II.3.3.3 Les applications biologique et médicale :

Certaines boîtes quantiques (les nanocristaux) sont également utilisées en biologie car elles ont une très bonne résistance au photo blanchiment et présentent la possibilité de visualiser plusieurs couleurs simultanément. Ceci en fait des sondes fluorescentes très intéressantes pour le marquage de cellules [II.30]. A l'INL (L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon).J. Botsoa [II.31, II.32] a étudié, entre autres, l'incorporation de nanoparticules de SiC dans les cellules. Il s'est notamment intéressé à des nanoparticules de SiC-3C incorporées dans les cellules et a montré que le marquage des cellules avec les nanoparticules de SiC permet l'imagerie des cellules (voir images de droite sur **la figure II.4**).

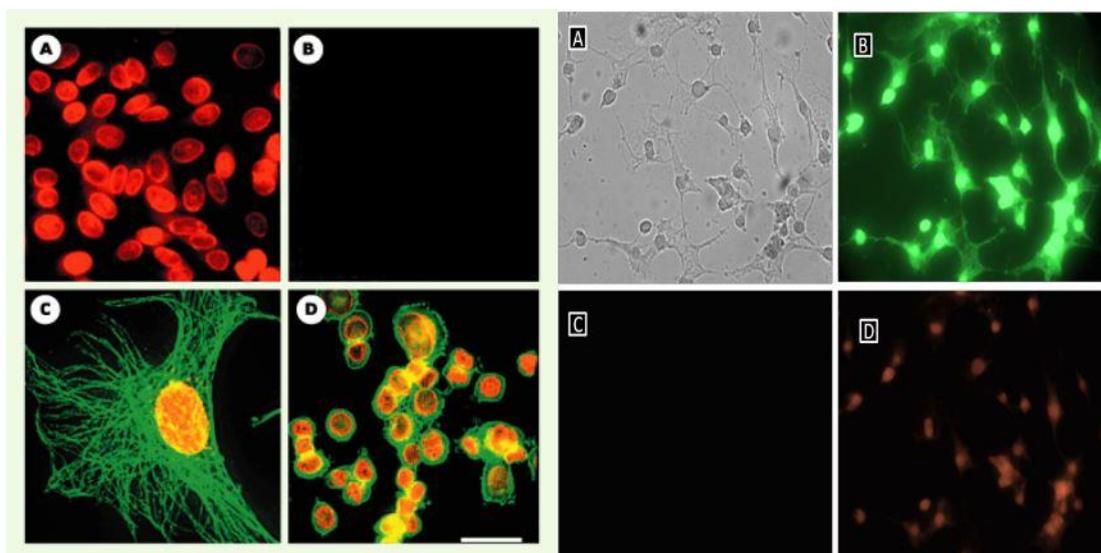


Figure II.4 : **A gauche :** (A) (B) et (D), Détection d'antigènes nucléaires et double marquage anticorps et boîtes quantiques sur des cellules de peau humaine, (C) aucun marquage.

A droite : Images en microscopie des cellules marquées et non marquées sous différentes conditions d'éclairage A observation directe sous lumière blanche de cellules marquées avec le SiC, C : cellules non marquées ; (B), et (D) : Image en fluorescence (B UV-violet), (C : Bleu), (D : Vert) [II.32].

Dans le domaine du traitement du cancer du sein, X.Y. Wu et al. [II.34] ont montré que les boîtes quantiques liées à une protéine ou aux anticorps sanguins pouvaient être utilisées pour la détection spécifique de certains gènes à la surface de cellules vivantes (voir images de gauche sur **la figure II.4**), ou encore pour le marquage de fibres cellulaires dans le cytoplasme et dans la détection d'antigènes dans le noyau de certaines cellules. Le développement de nouvelles boîtes quantiques pour une application biologique est un domaine de recherche encore très jeune et beaucoup de travail reste à faire pour trouver les bonnes boîtes quantiques, la technique d'encapsulation et la chimie de surface optimum pour chaque application. Ainsi, l'équipe de M. Bawendi a mis au point des boîtes quantiques de type II (CdTe/CdSe) émettant dans l'infrarouge proche aux alentours de 850 nm. La fenêtre de longueur d'onde 700 nm-900 nm, encore appelée fenêtre thérapeutique, correspond à une plage de longueurs d'onde optimisée pour l'imagerie biomédicale (faible absorption et fluorescence endogène faible) .

Les boîtes quantiques sont de petits cristaux qui brillent quand ils sont exposés à des rayons ultraviolets. La longueur d'onde de la lumière dépend de la taille du cristal. Des billes de latex remplies de ces cristaux peuvent être conçues pour se lier à des séquences d'ADN spécifiques. Lorsque les cristaux sont stimulés par la lumière UV, la lumière que chaque bille émet agit comme une sorte de code à barres spectrales, et permet l'identification d'une région particulière de l'ADN. Ils servent des marqueurs photoluminescents.

Pour détecter le cancer, les scientifiques peuvent créer des boîtes quantiques spéciales qui s'allient aux séquences d'ADN associées à la maladie. Quand les boîtes quantiques sont exposés à des UV ils émettent un code à barres unique qui permet de rendre visible les séquences d'ADN touchées liées à la maladie. Les boîtes quantiques présentent des propriétés uniques qui les rendent très utiles pour la détection très précoce des tumeurs [II.35].

II.5. Réalisation des boîtes quantiques :

II.5.1 Epitaxie par jets moléculaires :

Le terme (épitaxie) (du grec ((épi)) - par-dessus et ((taxie)) - ordre) fut proposé dans les années 30 par le minéralogiste français Louis Royer pour désigner la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines. On utilisera le terme homoépitaxie si le matériau déposé est le même que le substrat et dans le cas contraire, on parlera d'hétéroépitaxie.

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) est une relation d'ordre cristallin entre un matériau support et un matériau déposé sur ce support, qui permet de réaliser des systèmes cristallographiquement instables dans les conditions normales de température et de pression. L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE en anglais), est une technique de dépôt sous un environnement ultravide (10^{-10} à 10^{-11} Torr), la croissance épitaxiale de couches fines de semi-conducteurs, métaux ou isolants, par réaction entre un faisceau d'atomes ou de molécules et la surface d'un substrat. Les vitesses de croissance typiques, souvent inférieures à la monocouche par seconde (MC/s), sont suffisamment lentes pour assurer une diffusion des espèces sur la surface du substrat, ce qui permet d'obtenir des surfaces de faible Rugosité. Il est aussi possible d'interrompre instantanément le flux d'un élément et de Contrôler ainsi des changements de composition ou de dopage sur des échelles atomiques.

La croissance peut être contrôlée in situ par différentes techniques comme la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). [II.36]

a- Principe de fonctionnement :

L'épitaxie par jets moléculaires est une technique de croissance cristalline qui consiste à exposer un substrat aux flux moléculaires ou atomiques des différentes sources afin de les incorporer par adsorption à la surface du cristal. En chauffant le substrat à une température adaptée, les éléments adsorbés peuvent diffuser sur sa surface et être intégrés à l'échantillon dans les bons endroits pour continuer sa structure cristalline. Pour cela, la chambre de croissance doit être en ultravide, (la figure II.5) [II.37]. afin que les flux atteignent la surface de l'échantillon de façon balistique, en évitant au maximum des collisions avec d'autres particules, qui pourraient donner lieu à de l'incorporation de contaminants. Les parois de la chambre de croissance sont Également refroidies à l'azote liquide, de sorte qu'ils piègent efficacement toutes les particules qui ne sont pas directement incorporés dans le cristal. Quelques avantages de cette technique de croissance sont évidents : une vitesse de croissance lente, entre 0.1 et 0.5 nm par seconde, ce qui permet un contrôle très précis des épaisseurs déposées. La croissance est réalisée à température relativement basse (pour les matériaux II-

VI), ce qui limite l'inter diffusion aux interfaces et la diffusion d'impuretés. Et enfin, le fait de travailler en ultravide permet l'utilisation de techniques d'analyse structurale comme le RHEED, in situ et pendant la croissance.

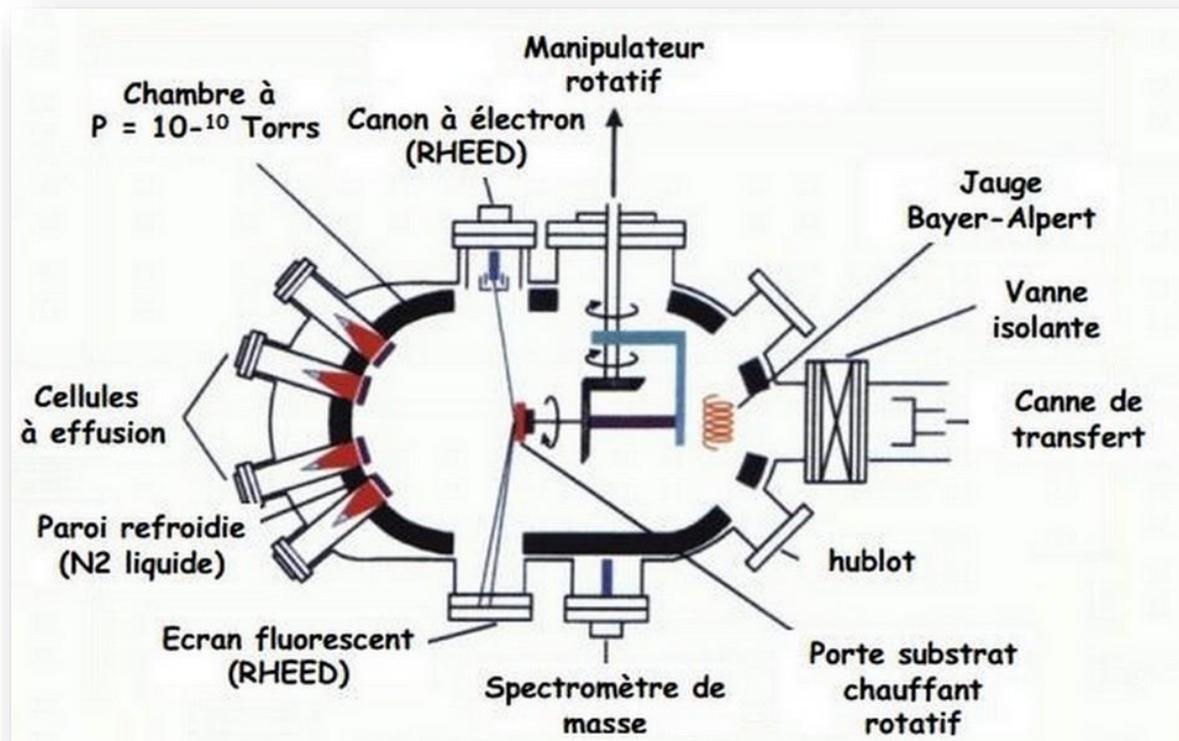


Figure II.5 : épitaxie par jets moléculaires. « EJM » [II.37]

Les flux proviennent de cellules indépendantes, appelées cellules de Knudsen, réparties sur une demi-sphère en face de l'échantillon. Chaque cellule est constituée d'un creuset en nitrure de bore qui contient un élément pur ou un composé binaire (formé dans des conditions stœchiométriques), et également un filament de chauffage, un thermocouple et système d'obturation de l'orifice. La proximité des cellules aux parois refroidies de la chambre ainsi qu'un système de chauffage permettent un contrôle précis de la température du matériau à sublimer, et de cette façon de la pression partielle du flux sortant de chaque cellule. Les flux peuvent être calibrés grâce à une jauge Bayard-Alpert, qui mesure une pression de flux ("Beam equivalent pressure") déterminée grâce au courant que créent les molécules ionisées qui passent entre les électrodes de la jauge (la Figure II.6).

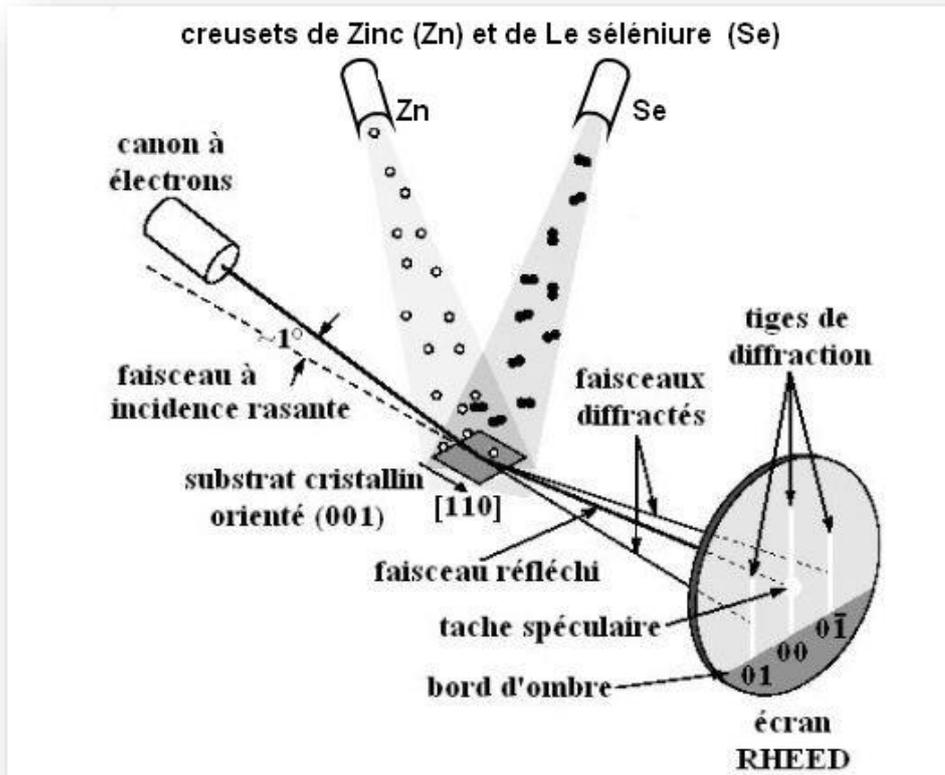


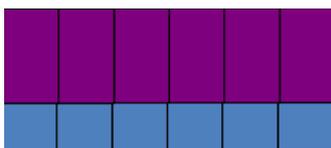
Figure II.6 : Principe de fonctionnement de l'épitation par jets moléculaires « EJM » [II.39]

b- L'épaisseur critique et le mode de relaxation :

La différence de paramètres de maille entre deux semiconducteurs est un paramètre qui joue un rôle important dans la possibilité, ou non, de former des nanostructures. Ainsi, élaborer des îlots quantiques ZnTe/ZnSe.

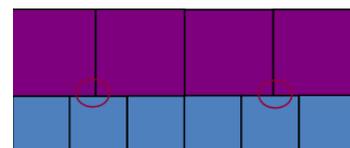
Que se passe-t-il quand le matériau épitéaxie n'a pas le même paramètre de maille que le substrat ! Il y-a 2 possibilités d'accommodation du désaccord de maille :

Déformation élastique



Le matériau prend le paramètre de maille dans le plan du substrat

Dislocations d'interface



Rupture d'une partie des liaisons à l'interface.

Figure II.7 : différence désaccord de maille.

c- Déformation élastique d'une couche épitaxiale :

L'épitaxie d'un matériau dont le paramètre de maille n'est pas rigoureusement égal à celui du substrat est possible. La différence entre les paramètres de maille du matériau et du substrat est décrite par le désaccord de maille $\Delta a/a$.

La croissance d'une couche contrainte (déformée) conduit à une accumulation d'énergie, dite *élastique*. L'énergie élastique du système augmente quand l'épaisseur de la couche épitaxiée augmente. Au-delà d'une certaine épaisseur, la morphologie de la couche épitaxiée change pour réduire son énergie totale. C'est l'hypothèse de la relaxation élastique purement de type Stransky-Krastanov pour laquelle on attend un diagramme de diffractions clairement ponctué, comme est montré sur **la figure II.8**.

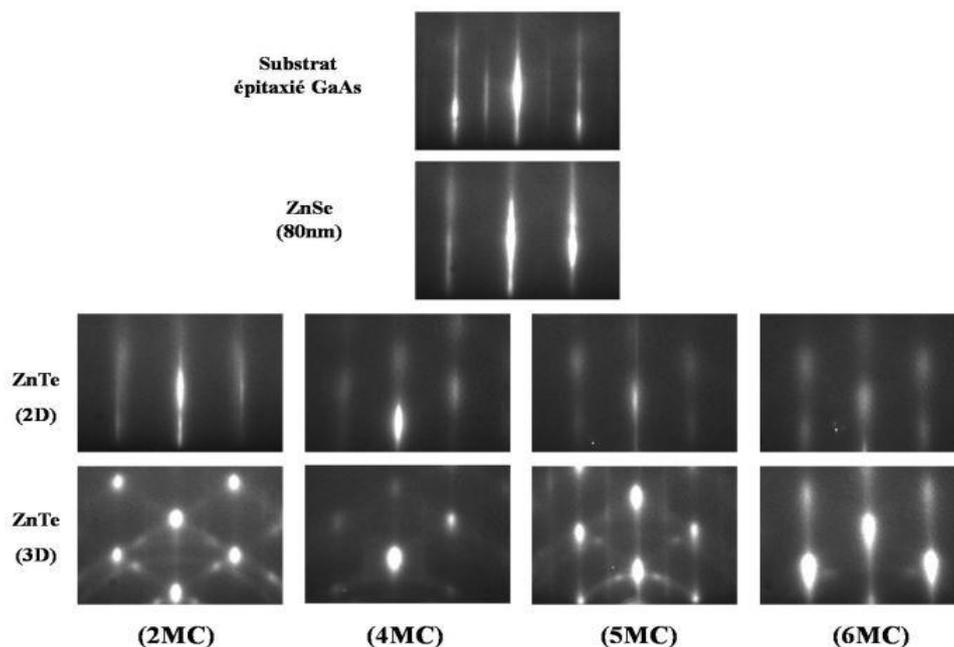


Figure II.8 : le diagramme RHEED présente des tiges avec modulation ("tendance 3D"). [II.39]

d- La croissance auto-organisée Stransky-Krastanov (SK) :

Ce mode de croissance est une combinaison des deux modes Volmer-Weber et Frank-Van der Merwe (**Figure II.9**). Après un début de croissance bidimensionnelle (dépôt de quelques monocouches d'un matériau ZnTe fortement contraint sur un le substrat ZnSe présentant un fort désaccord de maille), on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.

Cette transition d'un mode de croissance 2D vers 3D est induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte, selon le mode Stransky-Krastanov.

Une fois la couche déposée réorganisée en îlots, une nouvelle couche de matériau ZnSe est déposée afin d'uniformiser en taille les îlots et de les encapsuler. Ceci a pour effet le confinement vertical des porteurs. (**Figure II.10**).

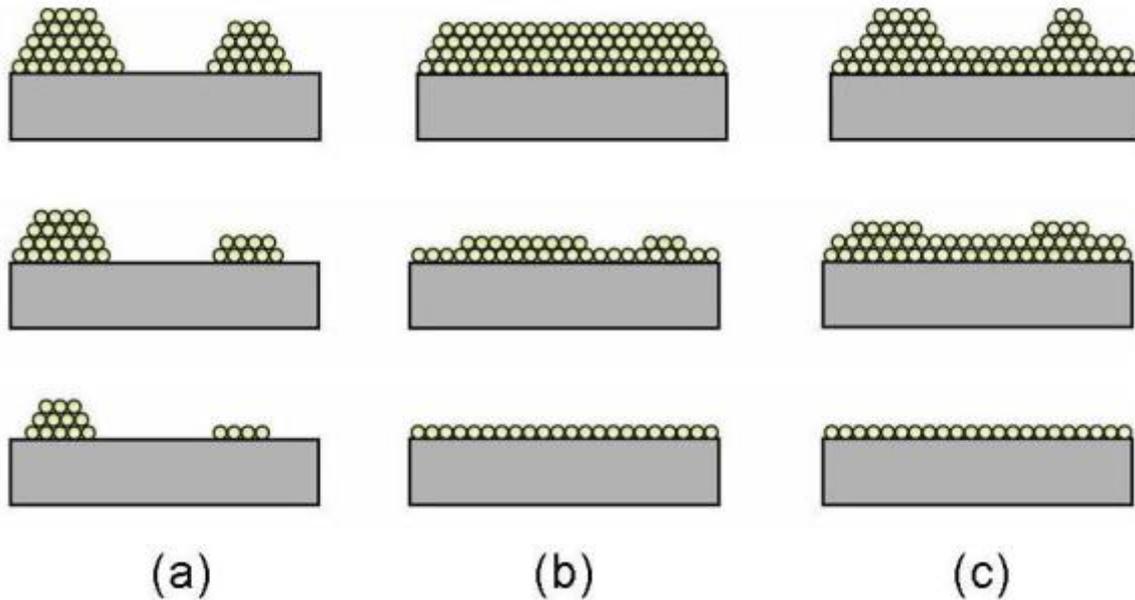


Figure II.9 : différents mode de croissance : (a) croissance 3D formation d'îlots (Volmer-Weber), (b) croissance 2D couche par couche (Frank-van der Merwe), et (c) croissance 2D puis 3D (Stranski-Krastanov). [II.38]

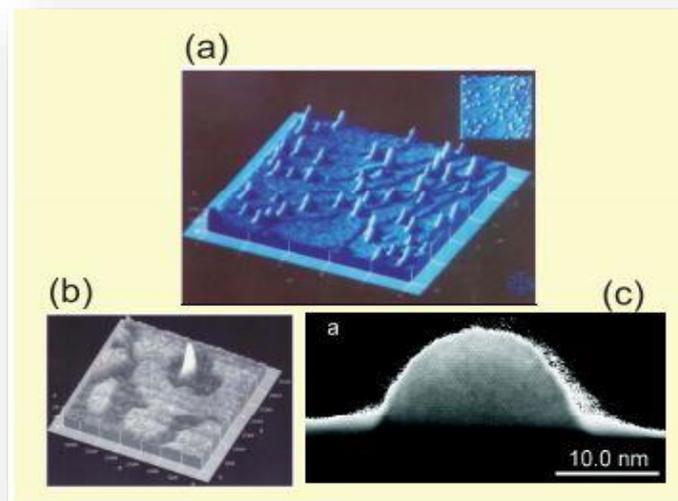


Figure II.10 : (a) et (b) Images obtenues en microscopie à force atomique (AFM) par J.M. Moison. (c) Image obtenue en microscopie électronique à transmission (TEM) d'une boîte quantique ZnTe/ZnSe vue en coupe [II.39].

Par la suite, afin de conserver les boîtes quantiques ZnTe, elles seront encapsulées par une couche de ZnSe. L'encapsulation de boîtes quantiques ZnTe par ZnSe, susceptible de modifier les propriétés structurales et donc optoélectroniques des boîtes.

e- Encapsulation d'îlots de ZnTe :

L'encapsulation des îlots nanométriques n'a pas été toujours une étape simple à réaliser. Son influence sur les îlots formés a été une problématique étudiée pour un grand nombre des systèmes de matériaux. De façon générale, l'encapsulation peut s'accompagner d'une augmentation ou d'une diminution de la taille des îlots.

D'ailleurs dans les travaux de Rita Najjar et R. André [II.39], lors de l'encapsulation du plan d'îlots de ZnTe par une couche de ZnSe, ils ont été observé deux phénomènes :

- la disparition des îlots formés.
- un manque de la matière nominale déposée.

D'après leurs travaux pour identifier la nature des effets produisant l'aplatissement de l'état de la surface de couche ZnTe, ils ont cherché de comprendre l'origine de la disparition des îlots et avoir comment ils ont pu remédier à cette difficulté en mettant en évidence l'influence de divers paramètres de croissance :

1- La température de substrat lors de l'encapsulation :

Pour avoir comment la température va évoluer les propriétés des îlots, Ils ont élaboré une série d'échantillons avec un plan d'îlots issu de 2 MC de ZnTe, par une couche de ZnSe élaborée en excès de Se, d'épaisseur 30 nm, avec une variation de la température du substrat lors de l'encapsulation de T = 280°C à 240°C, 220°C et 150°C. Et avec les images de TEM (**Figure II.10**) pour tous les essais. Ils ont trouvés que l'effet de la température est insensible avec la disparition des îlots. [II.39].

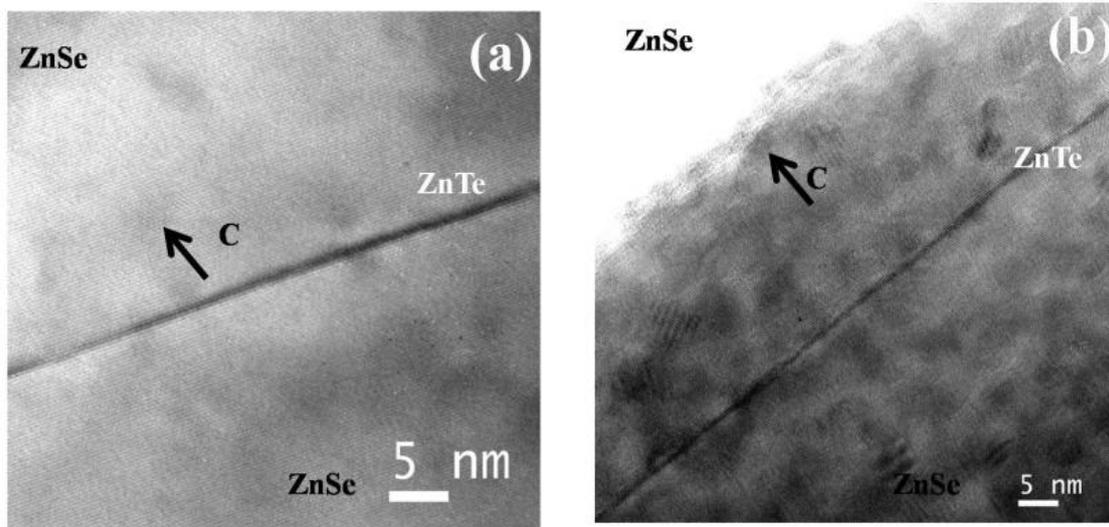


Figure II.11 : Images TEM d'un plan d'îlots ZnTe pour deux échantillons encapsulés en une couche ZnSe en excès de Se à une température de croissance de 280°C (a) et 150°C (b). [II.39].

2- Le mode de croissance : MBE– MEE :

L'idée était ensuite de changer la méthode de croissance MBE par la MEE (Migration Enhanced Epitaxy), qui consiste à envoyer des flashes d'un flux de Se de l'ordre de $9 \cdot 10^{-7}$ Torr (BEP) à la surface de ZnTe exposée continuellement à un flux de Zn de l'ordre de $4 \cdot 10^{-7}$ Torr (BEP). Ces flux ont été choisis parce qu'ils correspondent à de bonnes conditions de croissance de la première barrière en MBE.

La MEE induit une apparition de zones de double périodicité, indiquant une composition de type alliage ordonné qui peuvent être vues comme des boîtes quantiques, mais de très faible densité, comme le montre la figure II.12 [II.39].

Finalement, l'encapsulation en MEE induit d'autres types de phénomènes à la surface mais ne parvient pas à conserver les îlots de ZnTe.

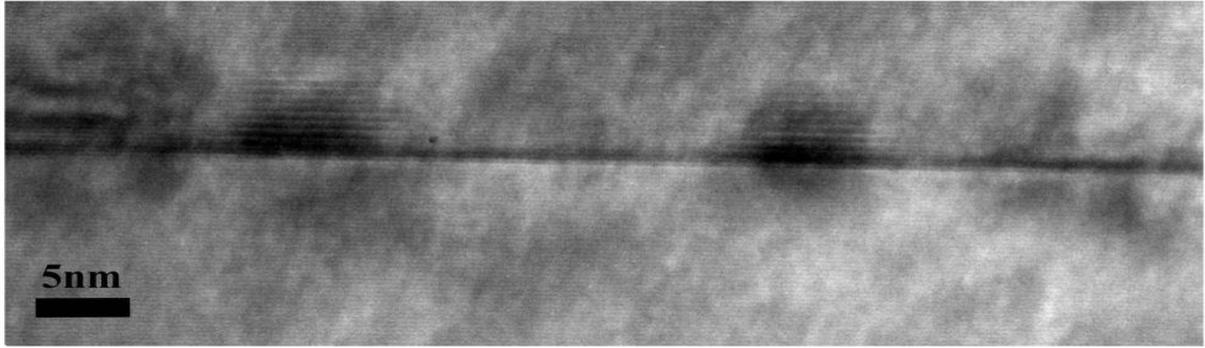


Figure II.12 : Images TEM d'un plan d'ilots ZnTe encastré dans deux barrières, l'encapsulation a été élaborée en MEE. [II.39].

3- Le rapport de flux Se/Zn :

L'idée maintenant est d'étudier l'influence de la variation du rapport de flux VI/II (Se/Zn) basés sur les recherches de Turco-Sandroff et al [II.40]. Qui présentent des études sur la croissance d'un alliage $ZnSe_{1-x}Te_x$ élaboré en épitaxie par jets moléculaires, rapportent différentes conséquences de l'alternance de la nature du flux en excès entre l'élément II (Zn) et l'élément VI (Te + Se). Leurs recherches montrent que les alliages élaborés sous excès des éléments VI, subissent une forte perte de la quantité de Te nominale déposée lorsque ils ont augmenté la température de substrat, même s'ils ont augmenté par un facteur de 2 cet excès. Ceci est essentiellement lié au fait que la valeur thermodynamique de la constante de vaporisation de ZnTe (152 Kcal/mol) est inférieure à celle de ZnSe (175 Kcal/mol) [II.39, II.40]. En plus une forte ségrégation de tellure à la surface a été observé dans le cas des alliages de faible teneur en Te ($x < 5\%$) avec une insensibilité aux différentes conditions de croissance sous un excès de flux II ou VI.

Les auteurs proposent une explication liée à la minimisation de l'énergie d'interface, une explication identique a été exploitée pour expliquer la ségrégation d'indium à l'interface dans un alliage InAlAs [II.41].

Lors des travaux de R. Najjar [II.39], elle a essayé de voir les différents effets dus à un excès de flux Se ou de flux Zn lors de l'encapsulation d'un plan de boîtes quantiques ZnTe/ZnSe. Avec une même température de substrat constante, $T = 240^\circ\text{C}$ durant tout l'encapsulation des trois rapports de flux Se/Zn suivant :

- a- Premièrement ils ont faits une encapsulation de ZnTe sous un excès de flux de Se avec : $\phi Se / \phi Zn$ égal à 4 l'image TEM (**Figure (II.13) - a**) montre un empilement parfait le long de l'hétérostructure avec une couche bidimensionnelle de ZnTe, d'où un aplatissement total des îlots nanométriques.
- b- deuxièmement ils ont faits une encapsulation avec des conditions stœchiométriques de flux : $(\phi Se) = (\phi Zn)$ l'image TEM (**Figure (II.13) - b**) montre un changement quasi-négligeable, c'est à dire l'aplatissement demeure toujours.
- c- Finalement, les conditions optimales pour préserver les îlots 3D et éviter l'aplatissement sont obtenues pour un rapport de flux $\phi Se / \phi Zn$ est de l'ordre de 1/3 ou inférieur, comme le montre l'image (**Figure (I.14) -**).

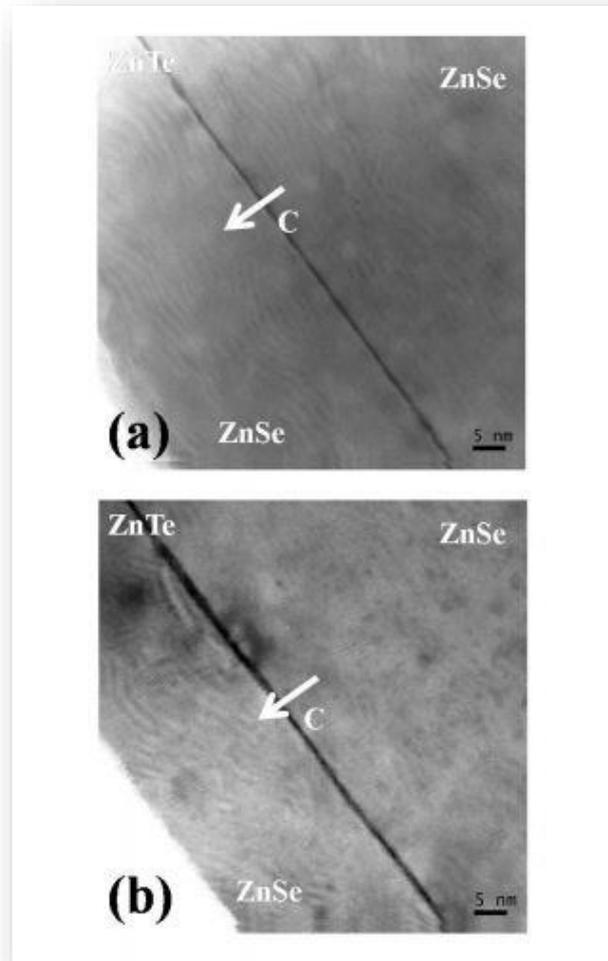


Figure II.13 :Images TEM d'un plan d'îlots ZnTe encastré dans deux barrières ZnSe, l'encapsulation a été élaborée en MBE suivant différent rapport de flux Se/Zn : **a**) sous excès de flux de Se, **b**) avec un rapport stœchiométrique $(\phi Se) = (\phi Zn)$. [II.39].

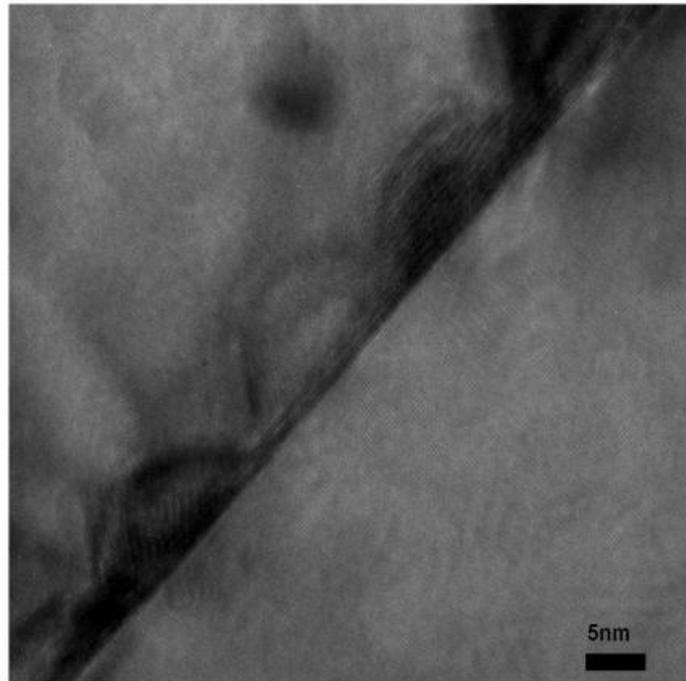


Figure II.14 : Images TEM d'un plan d'îlots de ZnTe encapsulé par une couche ZnSe en excès de flux de Zn, épitaxiée en MBE à $T = 240^{\circ}\text{C}$. Observation de structures semi-sphériques qui représente les boîtes quantiques. [II.39]

II.6. Références :

- [II.1] R. Dingle, W. Wiegmann, et C.H. Henry, *Phys. Rev. Lett.*, 33, 827 (1974).
- [II.2] M. I. Dykonov, dans "Spin physics in semiconductors", Springer, Berlin (2008).
- [II.3] Raïssa RAY-DJONDANG, Optical spectroscopy of quantum dots, InAs on substrates of InP and GaAs Nanopixel semiconductor for the study of the influence of an electric field (2010)
- [II.4] M. Bayer et al. *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 3168.
- [II.5] M. Pelton, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002) 233602.
- [II.6] C. Santori, et al., *Nature*, 419 (2002) 594
- [II.7] F. Tinjod, « Mécanismes de formation des boîtes quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et études de leurs propriétés optiques », thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (2003)
- [II.8] L. Besombes, « Spectroscopie optique de boîtes quantiques uniques de semiconducteurs II-VI » thèse de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I (2001)
- [II.9] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures* ~Wiley, Chichester, 1998.
- [II.10] Y. Arakawa and H. Sakaki, Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current, *Appl. Phys. Lett.* 40, 939, 1982.
- [II.11] D. Pan and E. Towe, *Electron. Lett.* 34, 1883, 1998 .
- [II.12] K. Imamura, Y. Sugiyama, Y. Nakata, S. Muto, and N. Yokoyama, *Jpn.J. Appl. Phys.*, Part 2 34, L1445, 1995.
- [II.13] C. H. Bennett, G. Brassard, C. Crépeau, R. Jozsa, A. Peres, and W.K. Wootters, Teleporting an unknown quantum state via dual classical and Einstein-Podolsky-Rosen channels, *Phys. Rev. Lett.* 70, 1895 – 1899 (1993).
- [II.14] D. Bimberg, M. Grundmann and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley & Sons, Chichester (1998)
- [II.15] S. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L210 (1995).
- [II.16] K. Imamura, Y. Sugiyama, Y. Nakata et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L1445 (1995).
- [II.17] Y. Miyamoto, M. Cao, Y. Shinagi, K. Furuya, Y. Suematsu, K. G. Ravikumar, and S. Arai. *Jpn. J. Appl. Phys*, 26 :L225, 1987.
- [II.18] J.M Gerard, B.Gayral, Strong Purcell effect for InAs Quantum boxes in three-dimensional solid-state microcavities, *J. Lightwave Technol.* 17, p 2089, 1999.
- [II.19] J. M. Gerard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V.Thierry-Mieg. Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity. *Phys.*

Rev. Lett., 81(5) :1110{1113, 1998.

[II.20] G. S. Solomon, M. Pelton, and Y. Yamamoto. Single-mode spontaneous emission from a single quantum dot in a three-dimensional microcavity. Phys. Rev. Lett., 86(17) 3903{3906, 2001.

[II.21] Reithmaier, G. Sek, A. Loer, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L.V. Keldysh, V. D. Kulakovkii, T. L. Reinecke, and A. Forchel, Strong coupling in a single quantum dot semiconductor microcavity system., Nature, 432 :197, 2004.

[II.22] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe. Vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity. Nature, 432 :200,2004.

[II.23] E. Peter, P. Senellart, D. Martrou, A. Lemaitre, J. Hours, J. M. Gerard, and J. Bloch. Exciton-Photon Strong-Coupling Regime for a Single Quantum Dot Embedded in a Microcavity. Phys. Rev. Lett, 95 :067401,2005.

[II.24] C. Santori, D. Fattal, J. Vucovic, G.S. Solomon, and Y. Yamamoto. Indistinguishable photons from a single-photon device. Nature, 419, 2002.

[II.25] E. Knill, R. Laflamme, G. J. Milburn, A scheme for efficient quantum computation with linear optics, Nature, 409, pp 46-52, 2001.

[II.26] D. C Unitt, A. J. Bennett, P. Atkinson, K. Cooper, P. See, D. Gevaux, M. B. Ward, R. M. Stevenson, D. A. Ritchie, and A. J. Shields. Quantum dots as single-photon sources for quantum information processing, J. Opt. B ; 7 :S129, 2005.

[II.27] A. K. Ekert, Quantum cryptography based on Bell's theorem, Phys. Rev.Lett. 67, 661 - 663 (1991).

[II.28] N. Akopian, N. H. Lindner, E. Poem, Y. Berlatzky, J. Avron, and D.Gershoni, B. D. Gerardot and P. M. Petroff, Entangled Photon Pairs from Semiconductor Quantum Dots, Phys. Rev. Lett. 96, 130501, 2006.

[II.29] R. J. Young, R. M. Stevenson, A. J. Shields, P. Atkinson, K. Cooper, D. A. Ritchie, K. M. Groom, A. I. Tartakovskii, and M. S. Skolnick, Inversion of exciton level splitting in quantum dots, Phys. Rev. B 72, 113305, 2005.

[II.30] <http://www.edk.fr> rubrique : Médecine/Science | Numéro Double Août Septembre 2004 | Volume 20 | n° 8.

[II.31] J. Botsoa, Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques, Thèse INSA de Lyon, 2008.

- [II.32] J. Botsoa, V. Lysenko, A. Géloën, O. Marty, J. M. Bluet, and G. Guillot, Application of 3C-SiC quantum dots for living cell imaging, *Appl. Phys. Lett.* 92, 173902, 2008.
- [II.32] B. Dubertret, Boîtes quantiques en biologie : progrès récents, *Médecine/Science* | Numéro Double Août-Septembre 2004 | Volume 20 | n° 8, <http://www.medecinesciences.org>.
- [II.34] Wu XY, Liu HJ, Liu J, et al. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat Biotechnol* 2003 ; 21 : 41-6.
- [II.35] Medintz IL, Clapp AR, Mattoussi H, et al. Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors. *Nat Mater* 2003 ; 2 : 630-8.
- [II.36] Guillaume Saint-Girons Tutoriale EEA(2009).
- [II.37] GOLDFINGER P., JEUNEHOMME M. Mass Spectrometric and Knudsen-Cell Vaporization Studies of Group 2B-6B Compounds *Trans. Faraday Soc.* 59, 2851, (1963).
- [II.38] Romain Dujardin Molecular beam epitaxy of nanostructures isolated from germanium on silicon (2006).
- [II.39] Type-II ZnTe/ZnSe quantum dots and quantum wells, *Rita Najjar*, Régis André, Lucien Besombes, Catherine Bougerol, H. Mariette, *Superlattices and Microstructures*, **46** (2009), 253-257.
- [II.40] Turco-Sandroff F.S., Nahory R.E., Brasil J.S.P., Martin R.J., Gilchrist H.L. Molecular Beam Epitaxy of ZnSe_{1-x}T_x Ternary Alloys *App. Phys. Lett.* 58, 1611, (1991).
- [II.41] GLUSCHKO W.P. Thermodynamic Constants, Part 1, 2, 6 Academy of Science of the USSR, Moscow (1965-1973).

C

hapitre III :

Théorie de la Fonctionnelle de Densité « DFT »

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi

Albert Einstein

III.1. Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT) :

La notion de densité était utilisée depuis longtemps mais de manière heuristique par les métallurgistes. Ils réalisaient toutefois que l'énergie de liaison entre les atomes d'un mélange de plusieurs types de métaux différents était profondément influencée par les changements des répartitions électroniques qui s'y produisent. C'est pour cela que cette notion devint importante. Il se posa ensuite une question tout aussi importante, qui aujourd'hui semble naturelle, que ce soit pour les alliages ou les grosses molécules, les électrons qui interagissent entre eux et se déplacent dans n'importe quel champ externe vont-ils se stabiliser dans un état fondamental ? Car une fois dans cet état, ils représenteront une certaine distribution de densité qui changera avec le potentiel externe, la densité changera elle aussi. Pour chaque potentiel, on obtient ainsi une distribution particulière de la densité électronique. La question qui se pose alors, est de savoir si à l'inverse, connaissant la distribution électronique, peut-on déterminer le potentiel qui lui est associé ? En fait, une réponse à ces deux questions affirma l'équivalence de ces deux notions ; il y'a une correspondance entre la densité de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons et le potentiel externe. La distribution de la densité détermine le potentiel de manière unique, et elle détermine aussi toute la dynamique du système, pas seulement celle de l'état fondamental : la théorie de la fonctionnelle de densité permet de reconstituer le mouvement de tous les états excités possibles. En effet, Les électrons de valence sont des fermions, ils sont délocalisés dans tout le solide, et interagissent par l'interaction coulombienne. Contrairement à la méthode de Hartree-Fock, où le potentiel effectif traduit l'interaction d'un électron avec l'ensemble des particules, la théorie de la fonctionnelle de la densité traite l'ensemble des électrons du système.

Ce n'est que vers les années 60, qu'un cadre théorique exact appelé théorie de la fonctionnelle de la densité [III.1] a pu être formulé par Hohenberg et Kohn (1964) [III.2] ensuite par Kohn et Lu Sham (1965) [III.3].

III.1.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Dans le formalisme de la DFT, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree), qui conduit néanmoins à la détermination des propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. La DFT consiste en la réduction du problème à N corps à un seul corps avec un potentiel effectif tenant compte de toutes les interactions existantes. Elle fournit aussi les bases théoriques pour le calcul des structures de

bande des solides cristallins essentiellement. L'idée de base derrière cette théorie est que l'énergie, solution de l'Hamiltonien, peut être déterminée si la densité du système est connue en tout point. Elle apporte plus de rigueur par rapport à la théorie de Thomas-Fermi, car elle prend en considération l'échange et la corrélation entre les électrons d'un système donné.

La Théorie de la fonctionnelle de densité est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn:

- Premier théorème :

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III. 2})$$

Ainsi, à la différence de la méthode de Hatree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

- Deuxième théorème :

Le deuxième théorème est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\partial E[\Psi]}{\partial \Psi} = 0$) mais

appliqué à une fonctionnelle de la densité électronique : $\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \Big|_{\rho_0(r)} = 0$, où $\rho_0(r)$ est la

densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Comme l'Hamiltonien H des N électrons est écrit comme suit,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(r) \quad (\text{III. 3})$$

Ils ont écrit aussi cette énergie comme la somme d'une fonctionnelle universelle de la densité $F[\rho(r)]$, et de l'énergie électrostatique des électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$:

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle}_{F[\rho(r)]} \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{III. 4})$$

$$E_0[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{III. 5})$$

où $F_{HF}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes (interaction électron-électron) à l'énergie. La minimisation de cette fonctionnelle avec la condition que le nombre total de particules N soit conservé : $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ fournit directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir desquelles toutes les autres propriétés physique peuvent être

extraites. Malheureusement, la fonctionnelle universelle $F_{HF}[\rho(r)]$ n'est pas connue en pratique, raison pour laquelle Kohn et Sham ont eu l'idée d'introduire un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le problème interactif original en un autre non interactif.

III.1.2. Les équations de Kohn et Sham :

L'idée de Walter Kohn et Sham est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants (non interactifs) de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\Psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(r)$ appelées états de Kohn-Sham. On note $T_{ind}[\rho(r)]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho(r)]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$E_{ind}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{III. 6})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho(r)] = T_{ind}[\rho(r)] + V_{ind}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (\text{III. 7})$$

Avec $E_{XC}[\rho(r)]$ la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets «multiélectroniques». On a :

$$E_{XC}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_{ind}[\rho(r)] - V_{ee}[\rho(r)] - V_{ind}[\rho(r)] \quad (\text{III. 8})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

En minimisant l'équation (III.7) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left(\frac{\delta T_{ind}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho_e(r')dr'}{|r-r'|} + V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{III. 9})$$

Avec un nombre de particules constant, on a $\int \delta \rho(r) dr = 0$, le terme entre parenthèses de l'équation (III.9) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}(\rho(r)) \quad (\text{III. 10})$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} \quad (\text{III. 11})$$

et le potentiel d'échange et de corrélation défini par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III. 12})$$

avec (III.9) et (III.10), vient la seconde équation de Kohn-Sham qui représente le système des N_e équations de Schrödinger mono-électroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn-Sham $\phi_i(r)$. Ainsi, la résolution de cette équation conduit à la détermination de l'état fondamental:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{III. 13})$$

Cette équation peut être vue comme une équation de Schrödinger à une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif de l'équation (III.10). La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme du produit de N fonctions individuelles. Ces dernières permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace qui représente la troisième équation de Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{III. 14})$$

Ces trois équations indépendantes, doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver les énergies minimales de l'état fondamental (Figure III.1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations.

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à l'interaction entre les électrons, c'est le terme d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$.

Celui-ci est aussi composé de deux termes. D'une part le terme d'échange $E_X[\rho(r)]$ (appelé aussi terme de Fock), signifie l'échange de l'électron entre deux états et provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde, dû à l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être localisés au même endroit de l'espace, donc de se superposer.

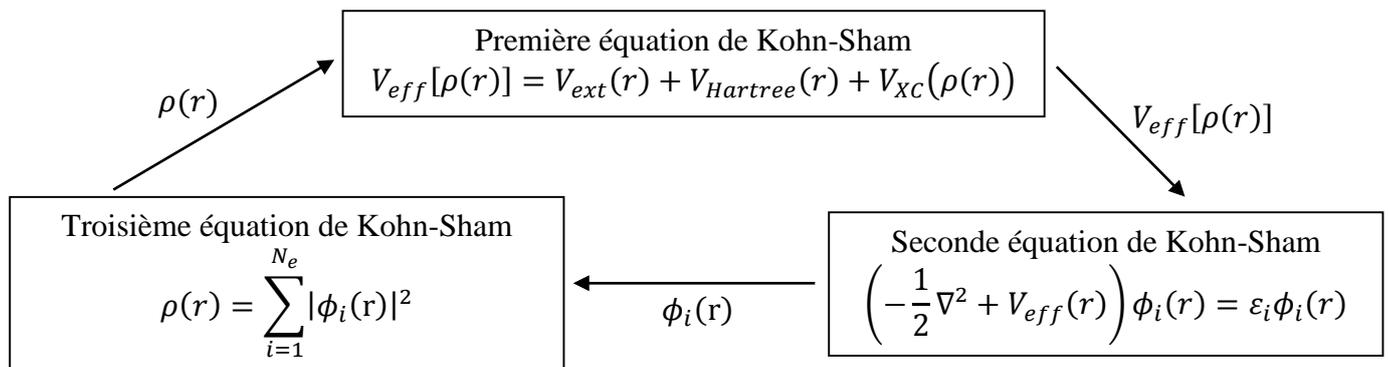


Figure III.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham [III.26]

C'est le principe d'exclusion de Pauli. Ceci se traduit par l'apparition d'un trou d'échange autour de chaque électron diminuant l'énergie Coulombienne (interaction répulsive entre deux électrons) entre les N_e électrons et stabilisant ainsi la structure.

D'autre part, par rapport à $E_C[\rho(r)]$, il existe une corrélation entre les positions spatiales des électrons de spin opposé en raison de l'interaction coulombienne répulsive. C'est la corrélation de Coulomb, qui n'est pas pleinement prise en compte dans l'approximation de Hartree-Fock (fonction d'onde antisymétrique approximée à un seul déterminant de Slater ; l'électron ne voit que le champ moyen généré par les autres électrons et pas la répulsion dépendant des positions instantanées). La différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie calculée dans l'approximation de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation E_C [III.4]. L'énergie d'échange et de corrélation peut être écrite comme :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (\text{III.15})$$

III.2. Approximation pour le terme d'échange et de corrélation (XC) :

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Historiquement, la première approximation proposée est celle de la densité locale (LDA : local density approximation), qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres approximations ont été élaborées dans le but d'améliorer le traitement de l'échange et de corrélation proposé par la LDA. Elles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

III.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans cette approximation [III.5], l'énergie d'échange et de corrélation due à une densité particulière $\rho(r)$, peut être trouvée en divisant le système en plusieurs petits volumes infinitésimaux de densités constantes. Chaque volume va contribuer à l'énergie d'échange et de corrélation totale par une quantité égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un volume identique rempli d'un gaz uniforme d'électrons ayant la même densité.

Ainsi, la densité est supposée varier lentement, c.-à-d. que l'énergie d'échange et de corrélation d'un système électronique est construite en supposant que cette énergie d'un électron au point r , dans un gaz d'électrons, $\varepsilon_{xc}(r)$, est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme ε_{xc}^{unif} ayant la même densité qu'un gaz d'électrons non uniforme dans une position r ,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}^{unif}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (\text{III.16})$$

La LDA doit son succès dans les années 80 à la précision de la paramétrisation de l'énergie ϵ_{xc}^{unif} calculée par Vosko et *al.* [III.6] puis par Perdew et *al.* [III.7], en utilisant les valeurs de l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons uniforme obtenues par Ceperley et Adler avec les calculs de Monte Carlo [III.8]. Cette approximation a prouvé son efficacité pour les systèmes où la densité varie lentement. Elle donne aussi de bons résultats pour les systèmes qui présentent une très forte inhomogénéité des électrons tels que les surfaces et les molécules [III.9, III.10]. Cependant, il est bien connu qu'elle surestime l'énergie de liaison et sous-estime le gap. Raison pour laquelle d'autres approximations ont été introduites, et une des plus importantes est l'approximation des gradients généralisés GGA (pour Generalized Gradient Approximation). [III.11, III.12]

III.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La LDA a donné des résultats très fiables dans plusieurs cas, mais son seul point faible reste qu'elle sous-estime les gaps d'énergie dans les matériaux semi-conducteurs. Ces écarts proviennent du modèle du gaz d'électrons uniforme, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. A la différence de la LDA, ici l'énergie d'échange et de corrélation n'est plus seulement une fonction locale de la densité électronique mais dépend aussi de l'amplitude du gradient de cette même densité.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}^{unif}[\rho(r), \Delta\rho(r)]\rho(r)dr \quad (\text{III.17})$$

Plusieurs formes de cette approximation semi-locale ont été développées par: *Perdew et Wang* GGA-PW [III.13], *Perdew-Bue-Ernzerhof* GGA-PBE [III.14] et la *Meta-GGA* [III.15]. La différence entre celles-ci réside dans le choix des dérivées de l'énergie XC par rapport aux gradients de densité d'ordre supérieur à un, ainsi qu'aux détails de la paramétrisation. Ces fonctionnelles apportent une certaine amélioration par rapport à la LDA, de la précision dans le calcul du paramètre de maille (avec une légère surestimation) et une meilleure estimation de l'énergie de liaison. Cependant, la valeur du gap d'énergie pour les semi-conducteurs reste considérablement sous-estimée par les méthodes GGA classiques. L'introduction de nouvelles fonctionnelles, en l'occurrence celle Engel-Vosko (EV-GGA) [III.16 – III.18] ont permis d'améliorer le calcul du gap.

III.3. Implémentation de la DFT dans l'étude des propriétés des matériaux :

Le calcul moderne basé sur la DFT est déterminé par différents choix de techniques :

- (i) Le choix de la base des fonctions d'onde à utiliser afin de transformer la résolution de l'équation différentielle de Kohn-Sham en un problème linéaire aux valeurs propres. Essentiellement le choix s'effectue entre deux types de bases : Les bases localisées et les bases délocalisées. Certaines méthodes sont exclusives et n'utilisent que l'une ou l'autre, essentiellement les fonctions gaussiennes, orbitales atomiques, orbitales de type Slater dans le premier cas et les bases systématiques (ondes planes, ondelettes,...) dans le second cas. D'autres mélangent les deux bases (localisées et délocalisées), la première décrivant le cœur et la seconde la région interstitielle : ce sont des méthodes de type "Linear Muffin-Tin Orbitals » (LMTO) et "Linear Augmented Plane-wave" (LAPW) [III.19, III.20] ou bien "Projector Augmented Wave" (PAW) [III.21].
- (ii) Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. Le Pseudopotentiel pour les ondes planes (PW) ou potentiel total pour la base d'ondes planes augmentées (APW) [III.22].
- (iii) L'énergie cinétique peut être traitée de façon *non-relativiste* dans le cas des éléments légers. Une formulation *relativiste* de l'énergie cinétique est plus adaptée pour des systèmes contenant des éléments lourds.
- (iv) Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie [III.23].

Nous décrirons par la suite la méthode principalement utilisée : pseudopotentiels.

III.3.1 Les pseudopotentiels :

Le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que la taille des atomes et des systèmes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d. Le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, induisent une augmentation de l'énergie cinétique maximale, c'est-à-dire du nombre d'ondes planes (Eq. (III.21)), avec le nombre d'électrons. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants.

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{III. 21})$$

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons du cœur ne sont quasiment affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [III.24]. Ainsi, tous les systèmes peuvent-ils être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence [III.25].

La méthode des pseudopotentiels consiste ainsi à ne traiter que les électrons de valence, qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelés pseudopotentiel. Ce dernier tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur. Ce pseudopotentiel doit être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents.

Les fonctions d'onde, relativement oscillantes dans la région de cœur (**Figure III.2**), résultant de la contrainte d'orthogonalité avec les états de cœur (principe d'exclusion de Pauli), sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde ϕ_{ps} qui sont dépourvues de nœuds dans la région du cœur. Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c , l'égalité $\phi_{ps}(r) = \phi_v(r)$ est imposée. Ces pseudo-fonctions d'onde sont plus lisses ou « douces » par rapport aux vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \vec{k} très inférieur à celui qui serait nécessaire dans le traitement des vraies fonctions d'ondes.

Cette qualité correspond à la conservation de la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence ont une norme unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (*norm-conserving pseudopotentials*).

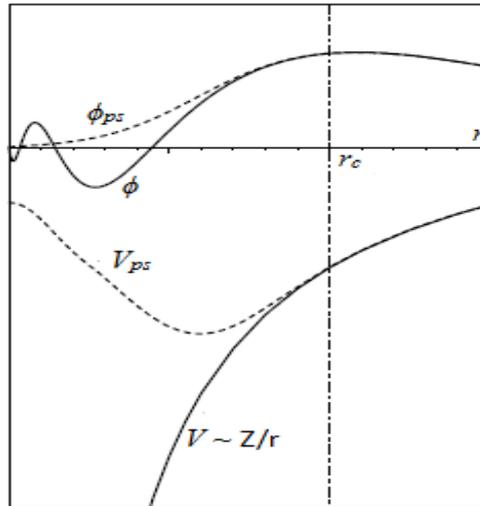


Figure III.2 : Représentation schématique du pseudopotentiel V_{ps} et de la pseudo-fonction d'onde ϕ_{ps} comparée au véritable potentiel V et fonction d'onde ϕ . Les valeurs sont données en fonction du rayon r à partir du noyau [III.26].

III.3.1.1 Les pseudopotentiels à normes conservée (NCP) :

Dans l'approche des pseudopotentiels à norme conservée, la norme qui est conservée est la charge à l'intérieur du rayon r_c . En effet, afin d'assurer un potentiel diffuseur équivalent au calcul "tout électrons" (AE) et celle "pseudisée" (PS) :

$$\int_0^{r_c} |\phi_{AE}|^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_{PS}|^2 dr \quad (\text{II. 22})$$

III.3.1.2. Les pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt :

En 1990 Vanderbilt [III.27] a proposé un nouveau concept du pseudopotentiel. Et Dans cette nouvelle approche, les pseudo-fonctions d'ondes sont supposées être égales aux fonctions d'ondes de tout électron à l'extérieur de r_c comme les pseudopotentiels à norme conservée, par contre à l'intérieur de r_c elles sont les plus lisses possible. Cette opération est assurée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par une condition généralisée.

III.4. Les techniques numériques :

III.4.1 Supercellule :

Dans l'étude de systèmes différents du cristal parfait, où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être brisée, par exemple un cristal avec un défaut atomique, une surface ou une interface...etc. La périodicité doit être restaurée pour pouvoir utiliser le formalisme. C'est la technique de la supercellule. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Cette technique a pour conséquence de rajouter des interactions qui n'existent pas dans le système réel (**Figure. III.3**).

De plus la technique de la supercellule a un impact direct sur la grille de points k de l'espace réciproque à utiliser. En effet plus la supercellule est grande et plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Ainsi la grille de points k peut être plus réduite. A noter que le temps de calcul dépend linéairement du nombre de points k . La nature du système intervient aussi dans le maillage.

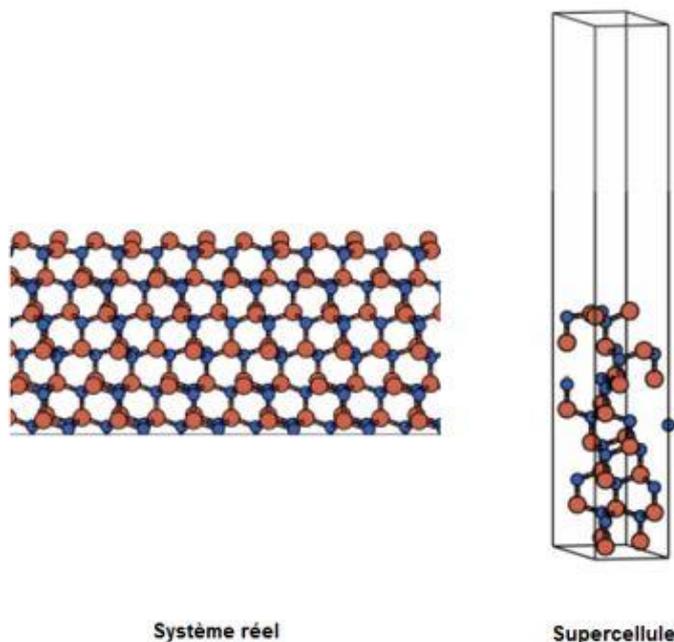


Figure III.3 : Système réel, la supercellule qui le décrit.

III.4.2 Le code de calcul VASP :

On compte aujourd'hui quelques dizaines de codes de calcul implémentant la DFT. Chaque code a ses propres spécificités techniques. Il existe des codes plus orientés vers la chimie, tandis que d'autres sont plus tournés vers la physique de la matière condensée. Nous utilisons dans ce travail le code VASP (version 5.3.5) [III.28, III.29]. C'est un code qui permet d'utiliser les

pseudopotentiels ultra doux et une base d'ondes planes. On peut aussi y utiliser la méthode des PAW.

Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative lors de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham. Cette diagonalisation, plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient généralisé via un algorithme de type Davidson [III.30 – III.31], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS) [III.32]. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellmann-Feymann [III.33].

VASP, est un code qui est réputé pour sa bonne parallélisations, ce qui permet ainsi de faire des calculs DFT sur des systèmes très grands, contenant plus d'une centaine d'atomes, ce qui reste hors de portée de la plupart des autres codes de calcul en ondes planes. Il permet de calculer la densité électronique et la relaxation ionique. [III.34]

Il faut noter que VASP est en constant développement. De nouvelles techniques sont implémentées comme par exemple l'approximation des quasi-particules GW, qui vise une meilleure description des états excités (qui sont mal traités par la DFT).

III.5. Modélisation des interfaces :

La forme des BQ ZnTe intégrés devrait être principalement déterminée par l'énergie d'interface ZnTe / ZnSe. Et la détermination des énergies d'interface nécessite la connaissance de la structure atomique concerné, et nous avons la chance que pratiquement elle est connu dans le cadre d'interfaces ZnTe / ZnSe.

À notre connaissance, les propriétés de ces interfaces ont été étudiées uniquement dans les expériences de croissance et par quelques auteurs (R. Najjar, R. André). [III.35], mais Il n'y a aucune prédiction théorique pour les interfaces ZnTe/ZnSe. Cependant, il existe des études sur les interfaces PbTe / CdTe [III.36].

La détermination des énergies d'interface est une tâche difficile à la fois pour les études expérimentales et théoriques, Bien que les estimations théoriques de ces quantités nécessitent des calculs informatiques un peu très longs pour déterminer la structure atomique de l'interface et les valeurs d'énergie, qui correspondent à une interface ou une surface isolée. [III.38].

Dans ce travail, nous étudions l'interface ZnTe/ZnSe. Nous allons décrire les méthodes appliquées pour calculer les énergies totales ainsi que les énergies d'interface.

III.6. Calcul de l'énergie d'interface :

Quand on est en présence d'une seule espèce dans un système caractérisé par un équilibre solide-vapeur, il est toujours possible de choisir la position de l'interface telle que $\Sigma M_i = 0$.

Quand on est en présence d'un système contenant plusieurs atomes de différentes espèces, cette condition ne peut être appliquée simultanément pour toutes les espèces. L'énergie libre γ du potentiel grand canonique Ω_s sera donnée par :

$$\gamma = \frac{1}{A} \Omega_s = \frac{1}{A} (E_{tot}^{inter} - G) = \frac{1}{A} (E_{tot}^{inter} - \mu N) \quad (III. 39)$$

Pour un système contenant plusieurs types d'atomes $i = A, B, C \dots$ la valeur de γ devient (II.40):

$$\gamma = \frac{1}{A} \left(E_{tot}^{inter} - \sum_i \mu_i N_i \right) \quad (III. 40)$$

Où :

E_{tot}^{inter} : L'énergie totale d'interface (eV)

Ω_s : Le potentiel grand canonique.

G : L'énergie libre de Gibbs.

γ : L'énergie libre. (eV/Å²)

μ_i : Le potentiel chimique.

N_i : Nombres des particules dans le slab.

A : surface unitaire de l'interface en Å².

Pour les composés binaires AB, on ne tient compte que des potentiels chimiques μ_A et μ_B . Ces deux potentiels chimiques ne sont pas indépendants. Etant donné que l'interface est en équilibre thermodynamique avec sa propre matière en volume, ils doivent correspondre à l'énergie libre de Gibbs d'une cellule unitaire en volume :

$$\mu_A + \mu_B = E_{bulk}^{AB} \quad (III. 41)$$

Ainsi, on peut éliminer un des potentiels chimiques de l'équation (III.40) :

$$\gamma = \frac{1}{A} [E_{tot}^{inter}(N_A, N_B) - N_A E_{bulk}^{AB} + (N_A - N_B) \mu_B] \quad (III. 42)$$

III.6.1. Limites du potentiel chimique :

Les intervalles dans lesquels varient les potentiels chimiques doivent être déterminés. Les limites supérieures de tous les potentiels chimiques correspondent aux énergies totales E_{bulk} des phases les plus stables de chaque élément chimique pure (II.44) :

$$\mu_A \geq E_{\text{bulk}}^A \quad \& \quad \mu_B \geq E_{\text{bulk}}^B \quad (\text{III. 43})$$

Les potentiels chimiques peuvent être liés aux énergies totales des éléments comme suit :

$$\Delta\mu_A = \mu_A - E_{\text{bulk}}^A \quad \& \quad \Delta\mu_B = \mu_B - E_{\text{bulk}}^B \quad (\text{III. 44})$$

De l'équation (III.41), les limites inférieures des potentiels chimiques peuvent être introduites en utilisant l'enthalpie de formation ΔH_f du composé AB :

$$\Delta H_f^{AB} = E_{\text{bulk}}^{AB} - E_{\text{bulk}}^A - E_{\text{bulk}}^B \quad (\text{III. 45})$$

où :

– E_{bulk}^{AB} représente l'énergie totale calculée pour le ZnTe et pour le ZnSe. en phase « bulk »

– E_{bulk}^A est l'énergie par atome de A, calculée en phase « bulk »

– E_{bulk}^B est l'énergie par atome de B, calculée en phase « bulk »

Ainsi, les limites supérieures et inférieures des potentiels chimiques seront :

$$-\Delta H_f^{AB} \leq \Delta\mu_A \leq 0 \quad \& \quad -\Delta H_f^{AB} \leq \Delta\mu_B \leq 0 \quad (\text{III. 46})$$

Ou bien :

$$\mu_{\text{bulk}}^A - \Delta H_f^{AB} \leq \mu_A \leq \mu_{\text{bulk}}^A \quad \& \quad \mu_{\text{bulk}}^B - \Delta H_f^{AB} \leq \mu_B \leq \mu_{\text{bulk}}^B \quad (\text{III. 47})$$

III.7. Références :

- [III.1] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71** (1999) 1253-1266.
- [III.2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136** (1964) 864.
- [III.3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140** (1965) 1133.
- [III.4] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev.Mod. Phys. **64** (1992) 1045.
- [III.5] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev. **145** (1966) 561.
- [III.6] S. H. Vosco, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [III.7] J. P. Perdew, J.A. Chevary and S.H. Vosko, Phys. Rev. B **46** (1992) 6671.
- [III.8] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- [III.9] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61** (1989) 689.
- [III.10] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, Int. J. Quant. Chem. **75** (1999) 889.
- [III.11] H. Stoll and A. Savin."Density Functionals for Correlation Energies of Atoms and Molecules", Nato-ASI Series, Vol **123**, pp 177–207, Dordrecht, Pays-Bas,(1985).
- [III.12] A. D. Becke, J. Chemistry . Physics **84** (1986) 4524.
- [III.13] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**(1986) 8822.
- [III.14] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**(1996) 3865.
- [III.15] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **82**(1999) 2544.
- [III.16] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B **42**(1990) 4940.
- [III.17] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B **47**(1993) 13164.
- [III.18] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B **50**(1994) 10498.
- [III.19] O. Andersen, Phys. Rev. B **12**(1975) 3060.
- [III.20] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, Phys. Rev. B **24**(1981) 864.
- [III.21] P. Blöchl, Phys. Rev. B **50**(1994) 17953.
- [III.22] T.L. Loucks, "The Augmented Plane Wave Method", Benjamin, New York (1967).
- [III.23] J.P. Perdew, K. Schmidt, "Density Functionnal Theory and its applications to Matériaux", AIP: Melville, NY (2001).
- [III.24] U. Von Barth, C.D. Gelatt, Phys. Rev. B **21** (1980) 2222.
- [III.25] J. C. Phillips et L. Kleinman , Phys. Rev **116** (1959) 287.
- [III.26] M. C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J. D. Joannopoulos, Review of Modern Physics, **64** (1992) 1045.
- [III.27] D.Vanderbilt, Phys Rev.B **41** ,7892 (1990).
- [III.28] L. Thomas, "The calculation of atomic fields," Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol. 23, p. 542, 1927

- [III.29] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54** (1996)11169; Vienna Ab Initio Simulation Package,
- [III.30] E. Runge et E. K. U. Gross, "Density-functional theory for time-dependent systems," Physical Review Letters, vol. 52, no. 12, 1984. [III.31] E. Davidson J. Comp. Phys. **17** (1975) 87.
- [III.32] C. Murray, S. Racine, et E. Davidson J. Comp. Phys. **103** (1993) 382.
- [III.33] D. Wood, Chem. Phys. Lett. **73** (1980) 393.
- [III.34] R. P. Feynman.Phys.Rev. **56** (1939) 340.
- [III.35] R. Najjar, R. André, L. Besombes, C. Bougerol , S. Tatarenko and H. Mariette, Superlattices and Microstructures 46 (2009) 253.
- [III.36] E. V. Alonso, K. A. Baragiola, J. Ferron, M. M. Jakas, and A. Oliva-Plono, Phys. Rev. B **22**, 80 1980.
- [III.37] A. A. Lazarides, C. B. Duke, A. Paton, and A. Kahn, Phys. Rev. B **52**, 14895 1995.
- [III.38] A. Satta and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **63**, 033302 2001 .
- [III.39] L. Landau, E. M. Lifshitz, dans: " Statistical physics", Vol. 5 (Pergamon, Oxford 1959).
- [III.40] M-C. Desjonquères, D. Spanijaard, dans : "Concepts of Surface Physics" (Springer, Berlin 1996).
- [III.41] J.W. Gibbs, dans : "The Scientific Papers", Vol. 1 (Dover, New York 1961).
- [III.42] J .M. Blakely, J.C. Shelton, dans : "surface physics of materials", Vol 1, ed. J. M. Blakely (Academic Press, New York 1975).
- [III.43] M. J. Spwmaay : Surface Science Report **4** (1984) 101.
- [III.44] B.Meyer and M..Fahnle , Phys Rev **B59** ,6072 (1999).
- [III.45] E.Kaxiras, Y. Bar-Yam , and J.D . Joannopoulos,Phys. K.C. Pandey , Rev .Lett.**56** , 2819 (1987).
- [III.46] E.Kaxiras, K.C. Pandey , Y. Bar-Yam , and J.D .Joannopoulos,Phys. Rev .**B35** , 9625

C

hapitre IV :

Résultats et discussions

*Quelques heures de calcul peuvent souvent permettre d'économiser
Quelques minutes de réflexion.
– Frédéric Lançon –*

Les calculs effectués tout au long de ce travail sont de type ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [IV.1]. Cette théorie est mise en application par le code VASP. 5.3.5 (Vienna Ab initio Simulation Package) [IV.2, IV.3]. Les pseudopotentiels ultra-doux de type Vanderbilt sont utilisés avec une base d'ondes planes. Les effets d'échange et corrélation (XC) sont traités par l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Ceperley et Adler [IV.4]. On a choisi l'approximation de la LDA au lieu de celle du gradient généralisé (GGA), puisqu'elle est plus précise pour le calcul des longueurs de liaisons en interface et les énergies d'interfaces des semiconducteurs [IV.5, IV.6, IV.7].

IV.1. Etude structurale et électronique du ZnTe et ZnSe massifs :

Nous avons commencé dans notre étude par optimiser le nombre de points spéciaux « K » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB). Sur les **figure IV.1 (a)** et **figure IV.1 (b)** sont représentées les variations des énergies totales en fonction du nombre des points K , respectivement pour le ZnSe et le ZnTe. Pour les deux cas, on remarque que la convergence a été obtenue à partir d'une mèche de $8 \times 8 \times 8$ et ça sera donc celle qui sera prise en considération..

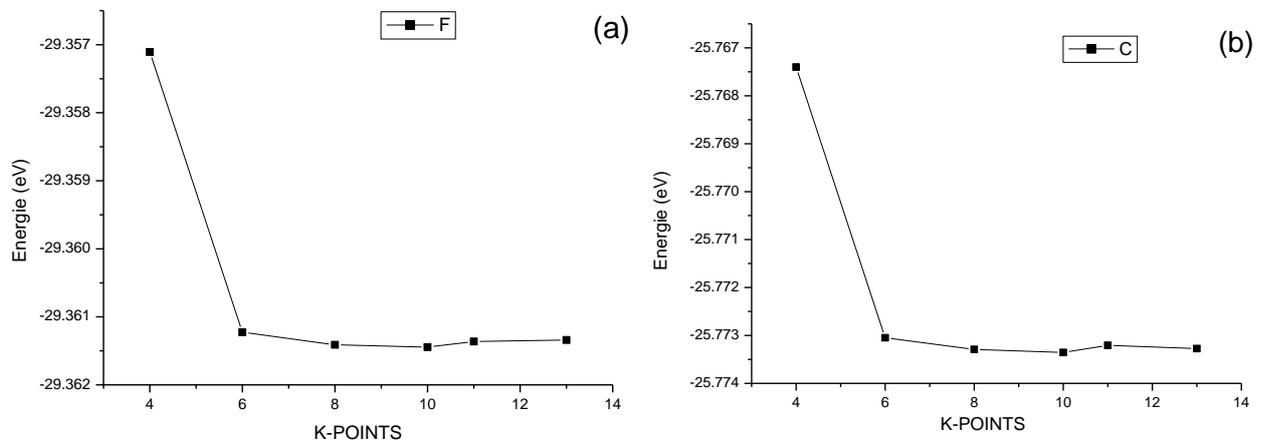


Figure IV.1 : l'énergie totale E_{tot} en fonction K-POINTS ; (a) :ZnSe , (b) :ZnTe.

L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction de paramètre de maille (a) du volume (V) et en minimisant cette énergie pour trouver l'ensemble optimal de paramètre.

Les valeurs de l'énergie en fonction du volume sont interpolées par l'équation d'état empirique (EOS) de Murnaghan [IV.8], donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{IV.8})$$

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental.

Dans **Le tableau IV.1**, nous avons présenté le paramètre de maille (a) ainsi que le module de compression (B_0) et sa dérivée (B'_0) des différents composés étudiés (ZnTe, ZnSe).

Composé	Méthode		a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'
ZnSe	Nos calculs	LDA	5.733	68.8597	4.54099
		GGA	5.733	59.58	5,1230
	Exp ^(a)		5.669	–	–
	Autres ^(b)		5.668	62.5	–
ZnTe	Nos calculs	LDA	6.177	52.71625	3.54842
		GGA	6.180	43.29	4.60
	Exp ^(a)		6.103	–	–
	Autres ^(b)		6.089	50.9	–

^(a)[IV.9]

^(b)[IV.10]

Tableau IV.1. Propriétés structurales calculées : le paramètre de maille (a), le module de compression B_0 et sa dérivée B' . Les données expérimentales et théoriques disponibles sont reportées.

Pour déterminer le paramètre de la maille cubique pour les deux matériaux, on utilise La méthode qui consiste à tracer les variations de l'énergie totale E_{tot} en fonction de Volume (**figure IV.2**). Les paramètres de maille correspondant au minimum de E_{tot} sont : $a_{ZnSe} = 5.733$ Å (**figure IV.2 (a)**) et $a_{ZnTe} = 6.177$ Å (**figure IV.2 (b)**).

Nous remarquons que nos résultats sont relativement en bon accord avec les autres résultats cités.

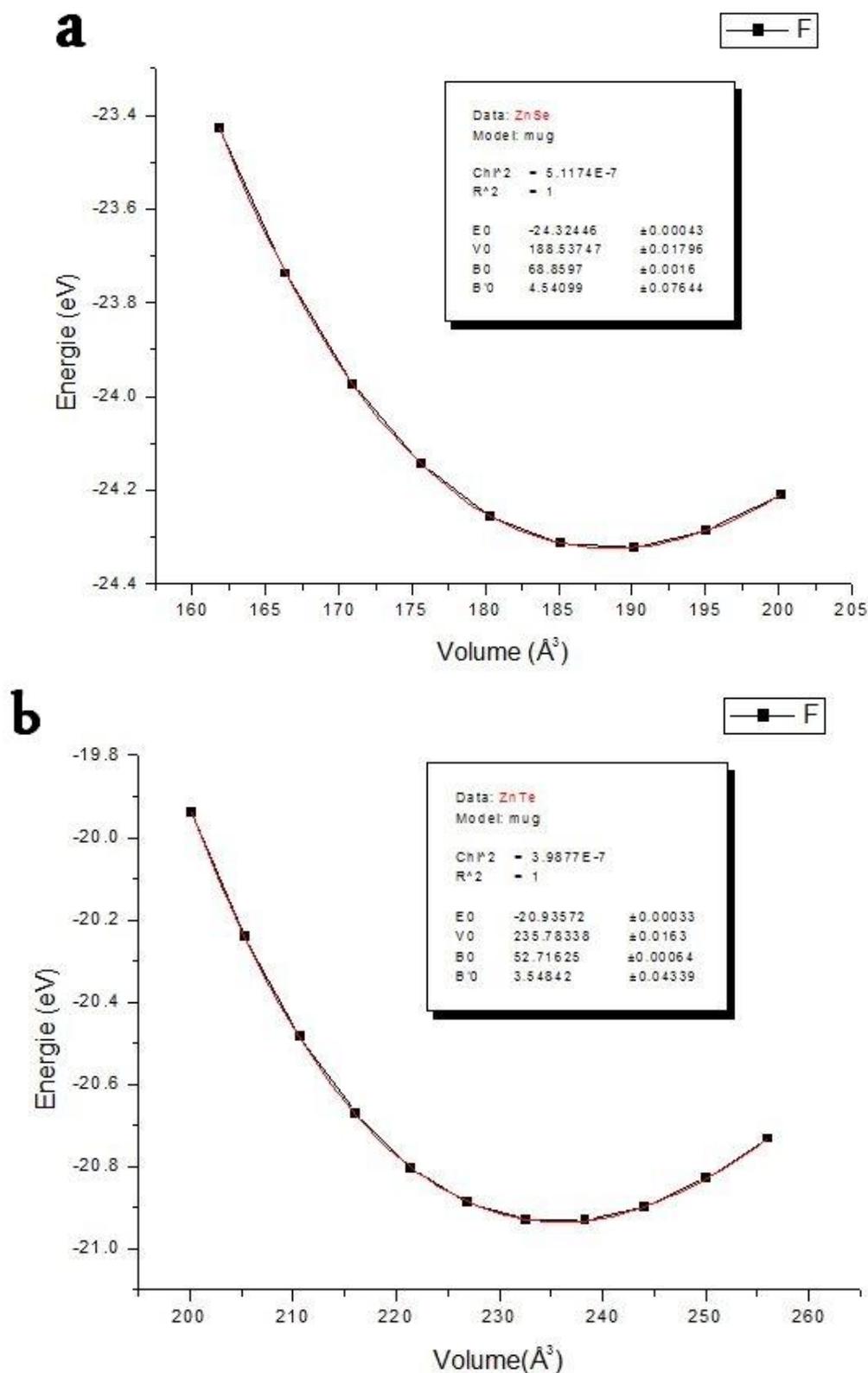


Figure IV.2 : l'énergie totale *Etot* en fonction de Volume ; (a) :ZnSe , (b) :ZnTe.

IV.2. Modélisation des interfaces :

IV.2.1. Etude de relaxation de la hétérostructure ZnSe_ZnTe_ZnSe :

Pour modéliser les différentes interfaces ZnTe/ZnSe, et ZnSe/ZnTe nous utilisons l'approximation de slab commune, les deux cristaux cubiques ZnTe et ZnSe ont presque les mêmes constantes de réseau a_0 .

Dans tous les calculs, nous utilisons un réseau théorique moyen confirmé de $a_0 = 5.958 \text{ \AA}$, qui est plus proche de la constante de réseau à l'équilibre du ZnSe bulk. Étant donné que le ZnTe est intégré dans une matrice de ZnSe, il est raisonnable de penser que le réseau ZnTe a tendance à suivre le constant réseau de la matrice hôte ZnSe.

En associant deux phases ensemble deux fois pour former deux interfaces, cette procédure devrait entraîner une super-cellule contenant deux Interfaces ZnTe/ZnSe et ZnSe/ZnTe Il y a au total 64 atomes ; 32 Zn, 16 Te et 16 atomes de Se. (**Figure IV.3**).

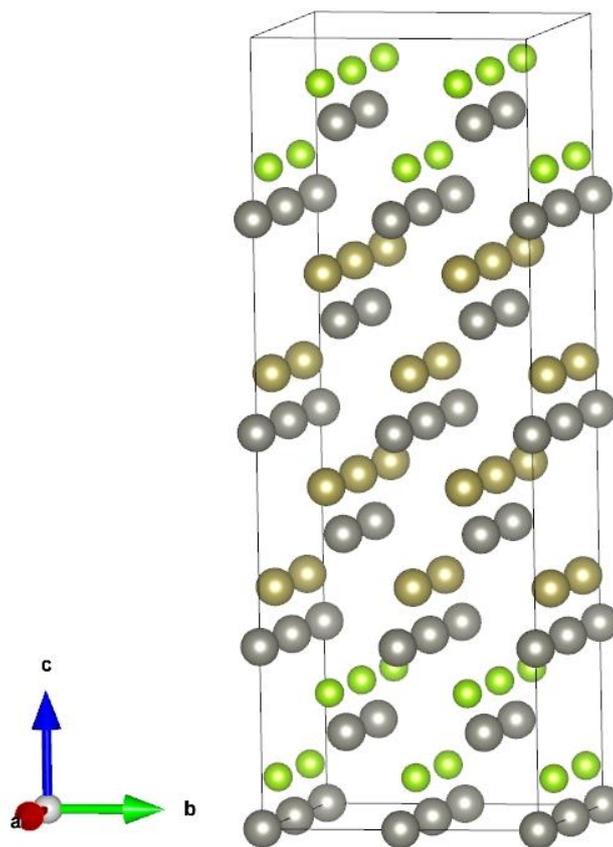


Figure IV.3 : Supercellule de ZnSe_ZnTe_ZnSe constituées de 64 atomes.

IV.2.2. Méthode de calcul de l'énergie d'interfaces :

Afin de décrire le phénomène d'aplatissement des ilots 3D de ZnTe/ZnSe une fois encapsulés par de ZnSe, au total 05 supercellules sont construites, elles sont aussi représentées dans les (**Figure IV.4, Figure IV.5, Figure IV.6, Figure IV.7, Figure IV.8**).

Supercellule 01 : qu'on appelle "Originale", où aucun excès des éléments Zn ou de Se ne sont introduits. (**Figure IV.4**).

Supercellule 02 : "Riche Zinc (Zn) (1)", où on a introduit un excès en éléments Zn par l'incorporation de 8 sites vacants en sites Se, c'est-à-dire qu'on a supprimé 4 atomes de Se. (**Figure IV.5**).

Supercellule 03 : "Riche Zinc (Zn) (2)", où on a introduit un excès en éléments Zn par l'incorporation de 4 sites vacants en sites Se (**Figure IV.6**).

Supercellule 04 : "Riche Sélénium (Se) (1)", où 12 atomes de Se remplacent 8 atomes de Te et le reste se placent en positions interstitielles. (**Figure IV.7**).

Supercellule 05 : "Riche Sélénium (Se) (2)", où 12 atomes de Se remplacent 4 atomes de Te et le reste se placent en positions interstitielles. (**Figure IV.8**).

D'après le lancement de la relaxation de hétérostructure ZnSe_ZnTe_ZnSe (**les 5 figures**) pour une différente condition de l'excès à chaque fois, on a obtenu les énergies totales qui sont présentés dans (**le tableau IV.2**). Pour utiliser dans les calculs des énergies d'interfaces à partir d'équation (IV.19).

Calculs	Original	Riche Zn(1)	Riche Zn(2)	Riche Se(1)	Riche Se(2)
N (Zn)	32	32	32	32	32
N (Te)	16	16	16	08	12
N (Se)	16	8	12	28	28
Energie (eV)	-216.31174	-158.10181	-185.91679	-225.96548	-227.31502

Tableau IV.2 : Le Nombre des particules (N_i) et les énergies total (E_{tot}) pour chaque Calcul.

(a) Structure Originale :

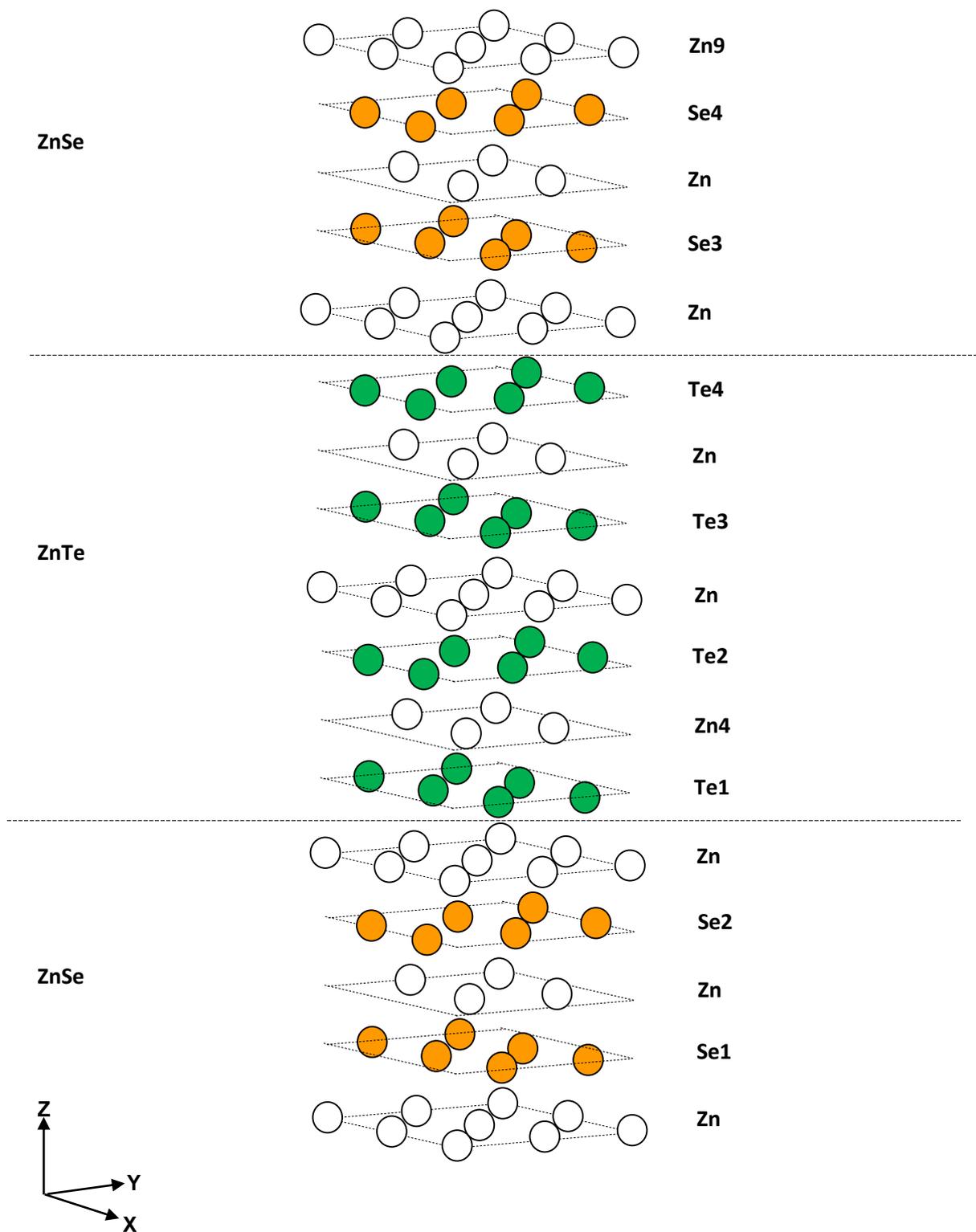


Figure IV.4 : Supercellule du Calcul originale.

(b) Structure riche Zinc (Zn) (01) :

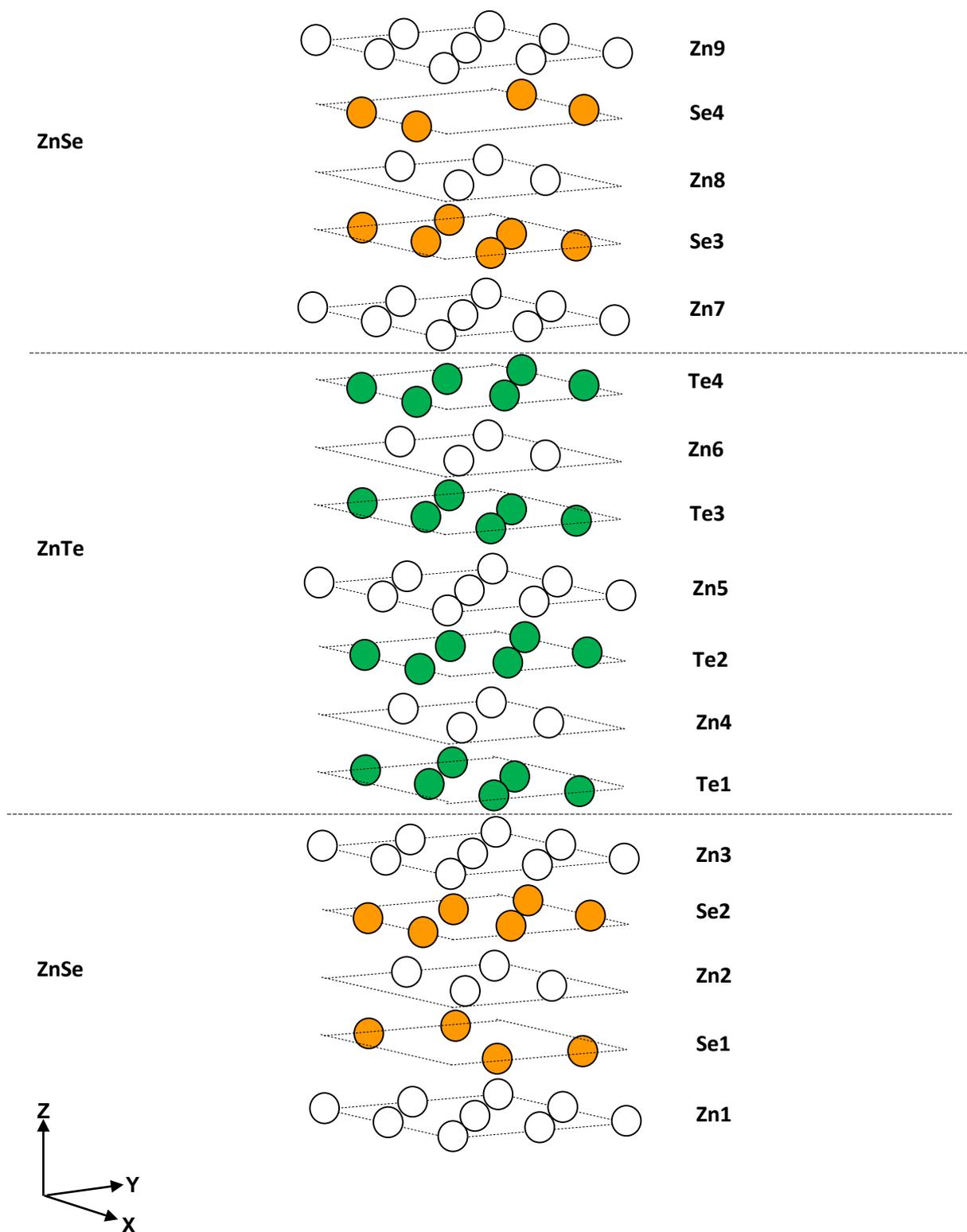


Figure IV.5 : Supercellule de Riche Zinc (Zn) (01).

(c) Structure riche Zinc (Zn) (02) :

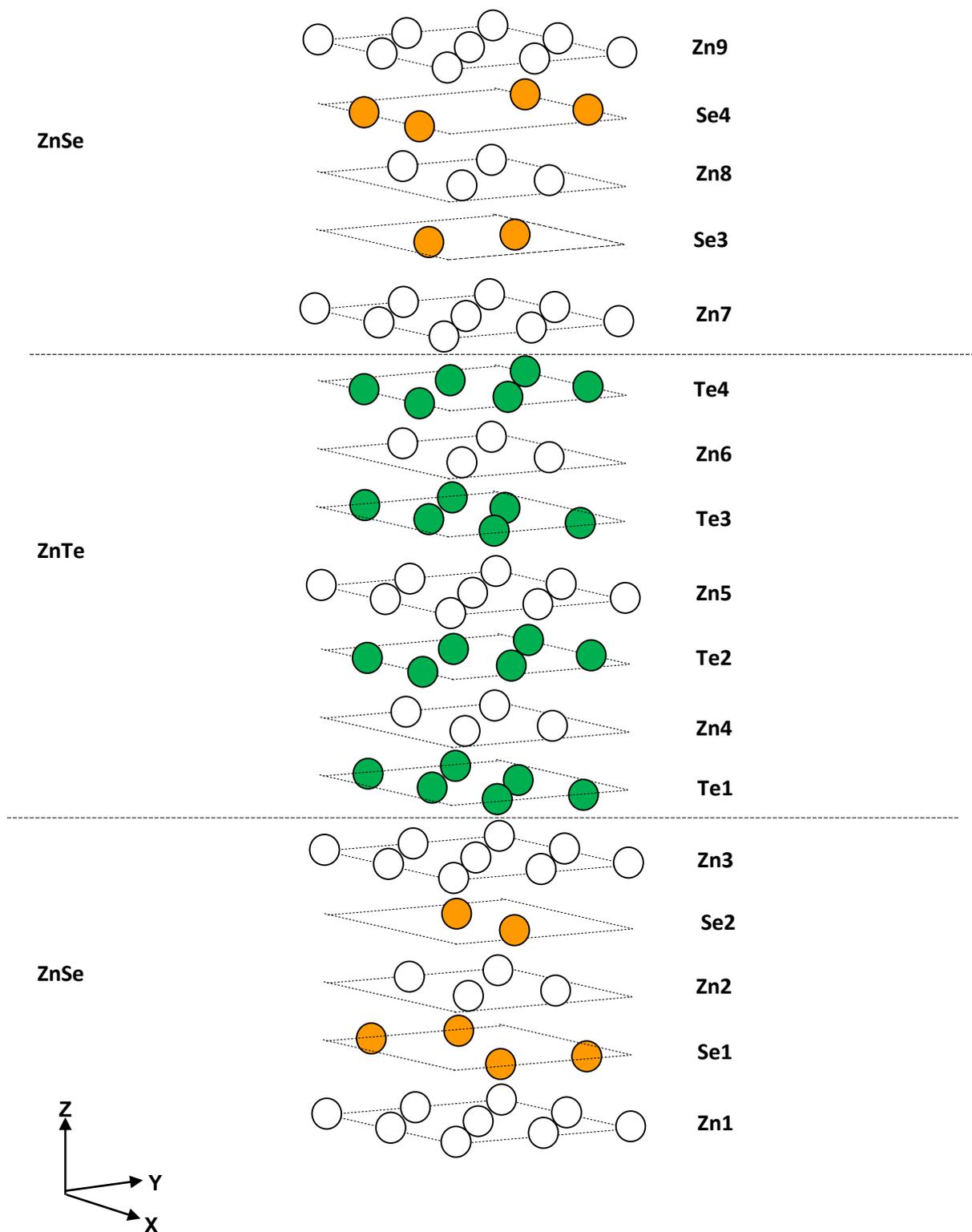


Figure IV.6 : Supercellule de Riche Zinc (Zn) (02).

(d) Structure riche Sélénium (Se) (01) :

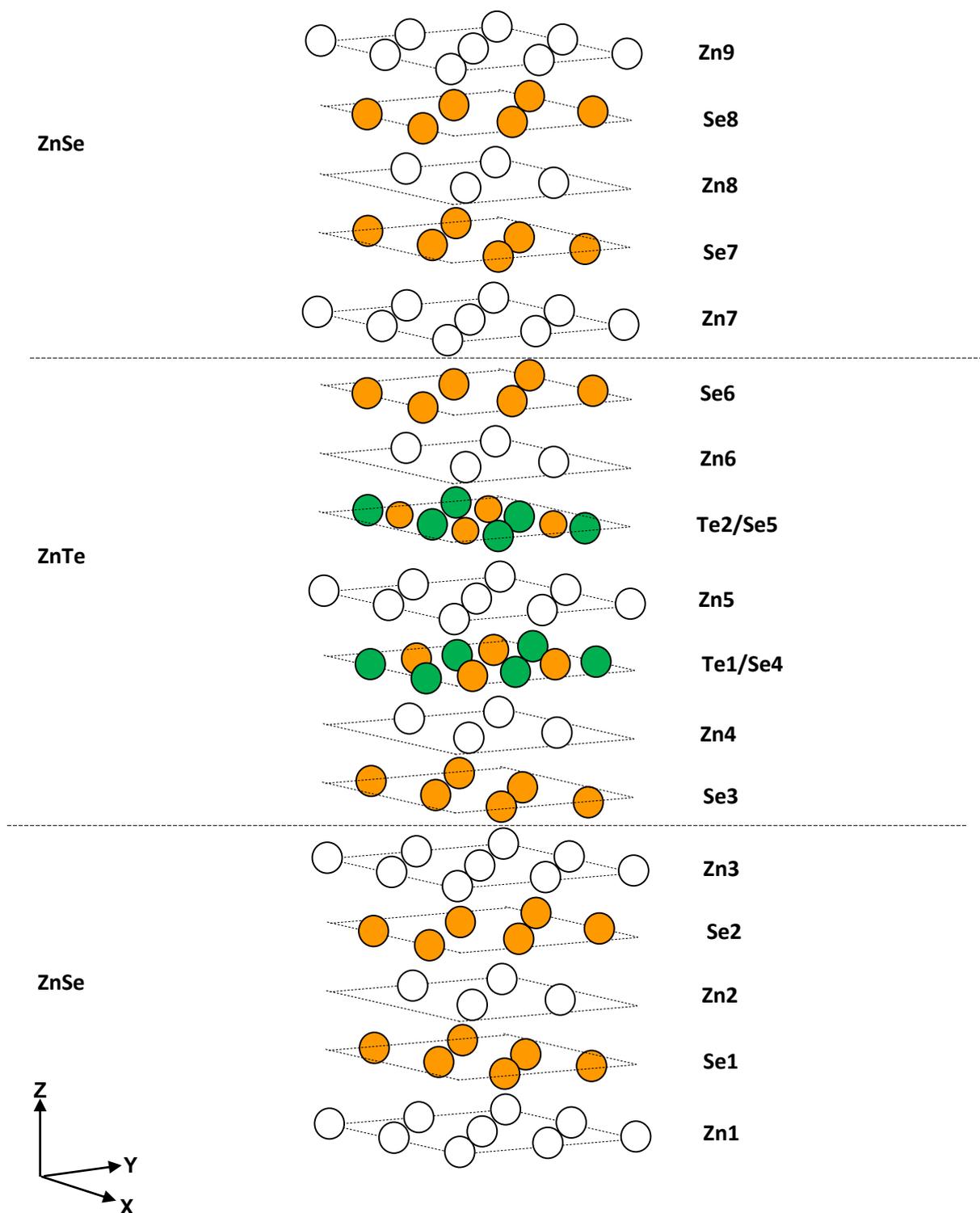


Figure IV.7 : Supercellule de Riche Sélénium (Se) (01).

(e) Structure riche Sélénium (Se) (02) :

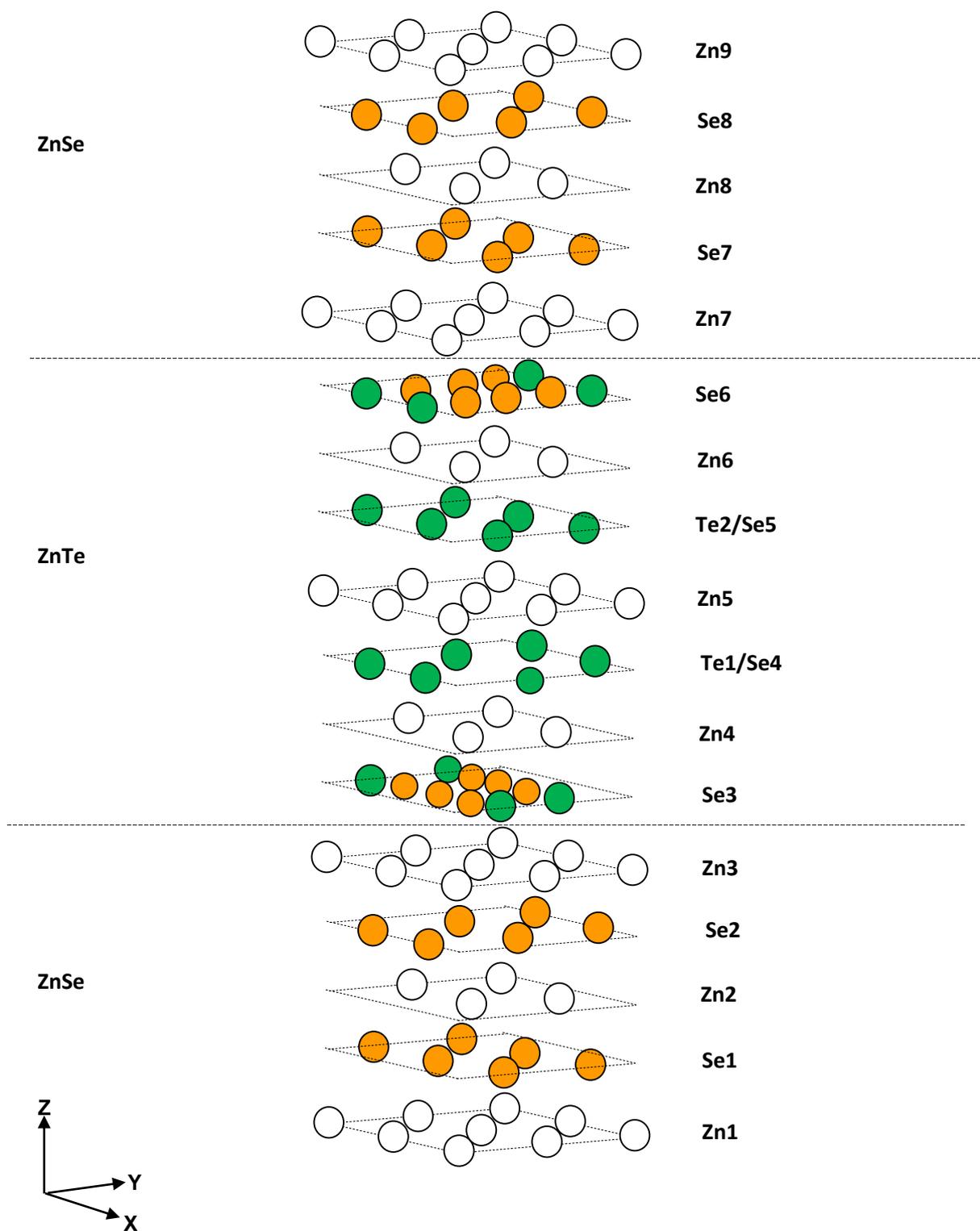


Figure IV.8 : Supercellule de Riche Sélénium (Se) (02).

IV.2.3. Détails des calculs au niveau des interfaces :

IV.2.3.1.. La densité de charge électronique :

Une autre quantité utile pour l'étude des bandes d'énergie et des liaisons, c'est la densité de charge électronique. Rappelons que l'on définit la densité de charge électronique comme étant la probabilité de trouver un électron de charge (e) dans une certaine région de l'espace :

$$\rho(r) = e|\psi(r^2)| \quad (IV.16)$$

On obtient la densité de charge totale dans le cristal en sommant sur tous les états électroniques de moments k occupés de toutes les n bandes du cristal :

$$\rho(r) = 2e\sum_{nk}|\psi(r)|^2 \quad (IV.17)$$

IV.2.3.2. Les énergies libres des différentes Calculs de l'interface ZnTe/ZnSe :

Pour le ZnTe/ZnSe, l'énergie de l'interface est calculée par rapport aux potentiels chimiques Zn, Te et Se en utilisant le schéma introduit par Quian et *al.* [IV.18]. En se basant sur l'équation (II.42), l'énergie libre « γ » par unité de surface « A » est calculée en fonction de la configuration et de la composition atomique de la cellule :

$$\gamma = \frac{1}{2A} [E_{tot}^{inter}(N_{Zn}, N_{Te}, N_{Se}) - N_{Se}E_{bulk}^{ZnSe} - N_{Te}E_{bulk}^{ZnTe} - (N_{Zn} - N_{Te} - N_{Se})\mu_{Zn}] \quad (IV.19)$$

où A représente l'aire totale de la surface (Le facteur $\frac{1}{2}$ est utilisé car on est en présence de deux interfaces), E_{slab}^{tot} ($= F_s$) est l'énergie totale du slab considéré et E_{bulk}^{ZnSe} correspond au potentiel chimique du ZnSe dans sa structure en volume. Et E_{bulk}^{ZnTe} correspond au potentiel chimique du ZnTe dans sa structure en volume, Les énergies totales correspondant à ces espèces chimiques Zn , Te et Se sont calculées dans leurs phases les plus stables.

Les variables μ_{Zn} et μ_{Te} et μ_{Se} sont les potentiels chimiques du Zn et du Te et du Se respectivement, et on a d'après (III.41 et III.44) :

$$\left. \begin{aligned} \mu_{Zn} + \mu_{Te} &= \mu_{ZnTe}^{bulk} = \mu_{Zn}^{bulk} + \mu_{Te}^{bulk} + \Delta H_f^{ZnTe} \\ \mu_{Zn} + \mu_{Se} &= \mu_{ZnSe}^{bulk} = \mu_{Zn}^{bulk} + \mu_{Se}^{bulk} + \Delta H_f^{ZnSe} \end{aligned} \right\} \quad (IV.20)$$

Les limites supérieure et inférieure de $\Delta\mu_{Zn}$ sont :

$$\mu_{bulk}^{Zn} - \Delta H_f^{ZnSe} \leq \mu_{Zn} \leq \mu_{bulk}^{Zn} \quad (IV.21)$$

Par la suite, quand on insert ces conditions aux limites (IV.21) dans l'équation (IV.19), on obtient les deux équations qui suis qui représentant les énergies des interfaces riche Zn et riche Se:

$$2A\gamma_{Zn} = E_{slab}^{tot} - N_{Se}(\mu_{ZnSe}^{bulk} - \mu_{Zn}^{bulk} + \Delta H^{ZnSe}) - N_{Te}(\mu_{ZnTe}^{bulk} - \mu_{Zn}^{bulk} + \Delta H^{ZnSe}) - N_{Zn}(\mu_{Zn}^{bulk} - \Delta H^{ZnSe}) \quad (IV.21)$$

$$2A\gamma_{Se} = E_{slab}^{tot} - N_{Zn} \mu_{Zn}^{bulk} - N_{Te}(\mu_{Zn}^{bulk} + \Delta H^{ZnTe}) - N_{Se}(\mu_{Zn}^{bulk} + \Delta H^{ZnSe}) \quad (IV.21)$$

Les tableaux des potentiels chimiques calculés et les enthalpies de formation résultantes avec leur valeurs expérimentales sont par la suit : **Tableau IV.3** et **Tableau IV.4** respectivement.

μ_{bulk}^{Zn}	μ_{bulk}^{Se}	μ_{bulk}^{Te}	μ_{bulk}^{ZnSe}	μ_{bulk}^{ZnTe}
-1.1201	-2.9525	-2.9042	-5.9873	-5.2230

Tableau IV.3 : Potentiels chimiques calculés des matériaux considérés en phase bulk.

ΔH_f (eV)	Nos calculs	Exp	Autre		
ZnSe	-1.8535	-1.84 ^(a)	-1.70 ^(b)	-1.90 ^(c)	-
ZnTe	-1.1986	-1.23 ^(a)	-1.13 ^(d)	-1.37 ^(c)	-1.29 ^(e)

^(a)[IV.11], ^(b)[IV.12], ^(c)[IV.13], ^(d)[IV.14], ^(e)[IV.15]

Tableau IV.4 : les enthalpies de formations des matériaux considérés.

Après avoir calculé les énergies totales des différents slab ayant les différents calculs de l'interface décrites auparavant, on peut étudier la stabilité thermodynamique de ces différentes Calculs. Pour cela, on trace sur la figure IV.9, les courbes des variations des énergies libres d'interfaces en fonction du potentiel chimique $\Delta\mu_{Zn}$ en appliquant l'équation (IV.21).

Il est à noter que les terminaisons les plus stables posséderont les valeurs minimales de l'énergie libre d'interface, ce qui est le cas de la structure d'interface originale dont l'énergie vaut $-0.2902 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Ceci est cohérent car aucune contrainte n'est apportée au niveau de l'interface. Pour les autre droites, les stabilités sont comparée par rapport à la limite riche Zn ($\mu_{Zn}=0.7334 \text{ eV}$) pour les interfaces riche Zn (1) et (2) et la limite riche Se ($\mu_{Zn}= - 1.1201 \text{ eV}$).

La droite de l'énergie libre de l'interface riche Zn (1) rejoint celle de l'interface originale exactement au niveau de la valeur limite riche Zn et auront donc la même énergie d'interface soit -0.2902 eV/\AA^2 , ceci veut dire que même en présence de quelques lacunes au niveau de l'interface pour la l'interface riche Zn (1), elles ne vont pas influencer sur la stabilité de cette interface. L'interface riche Zn (2) est presque aussi stable que l'interface riche Zn (1), son énergie d'interface vaut (-0.2828 eV/\AA^2).

Les droites des énergies d'interfaces riches Se (1) et (2) se rejoignent exactement au niveau de la condition aux limites riche Se, ainsi on trouvera une énergie d'interface de -0.1656 eV/\AA^2 . Les structures de ces interfaces subissent beaucoup de contraintes ce qui les rend très instables par rapport à l'interface originale et ceux riches Zn (1) et (2). Cette dernière est la remarque la plus importante dans notre étude. Ces résultats rejoignent les observations expérimentales [IV-9] qui stipulent que la croissance sous excès de flux de Zn affaiblit la mobilité des atomes de Se et rend aussi négligeable la désorption de l'élément Te, ce qui procure donc à l'interface riche Zn une bonne stabilité.

En d'autres termes, sous excès de Se, l'énergie d'interface augmente fortement et ne pourra s'abaisser que si le système passe d'un système en 3D (îlots formés) vers un système 2D correspondants à l'aplatissement des îlots ZnTe encapsulés par du ZnSe.

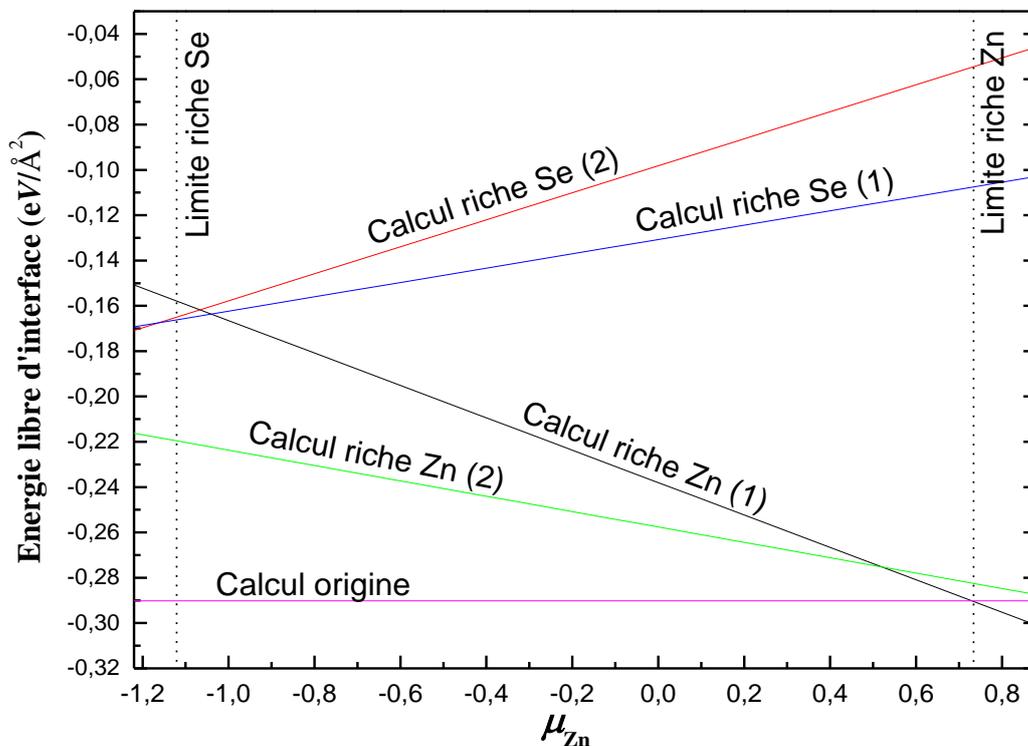


Figure IV.9 : Energie libre d'interface (γ) en fonction de potentiel chimique de zinc μ_{Zn} .

Pour pousser encore plus nos investigations, on va étudier le déplacement des charges. Sur les **figures VI-10** et **VI-11**, sont représentés les contours des densités de charges de valence projetés sur le plan (010) pour les interfaces originale, riche Zn(1) et riche Zn(2). On ne va pas représenter les autres interfaces, puisque leurs structures sont moins stables. Bien que le nombre de lacunes n'est pas le même pour les deux interfaces, mais on voit que leurs densités de charges ont presque la même allure. La première remarque qu'on pourra soulever pour les interfaces riches Zn, c'est qu'aucun atome de type VI ne se déplace de sa position par rapport à la structure originale. Cependant, à cause de l'absence des atomes de Se au centre de la couche Se1 et donc pour combler cette lacune, les deux atomes Zn1 se déplacent fortement vers le bas vers la couche inférieure dans la direction [001]. L'angle séparant les deux liaisons atomiques Zn-Te va s'étendre de 134° (structure originale **Figure.VI.10**), à 160° (**Figure. 10-11**), révélant une ré-hybridation des liaisons qui devient planaire de type sp^2 sur ce plan. On remarque aussi que les deux atomes de Zn de la couche Zn1 s'attirent entre eux et renforcent leurs liaisons covalentes. L'influence des lacunes s'étend jusqu'à la couche Te1 où le buckling des atomes de Te est particulièrement visible. Les atomes de Zn2 sont repoussés vers le bas par les Te1, puisque l'angle de la liaison Te1-Zn2-Te2 passe de $105,31^\circ$ dans la structure originale à $100,49^\circ$ pour la structure riche Zn(1) et $97,08^\circ$ pour la structure riche Zn(2). Ceci veut dire que le partage des charges entre les atomes Te1 et Zn2 n'est pas si important, mais plutôt au partage de charges entre les atomes situés aux extrémités des Te1 vers l'atome du centre ce qui explique ce buckling.

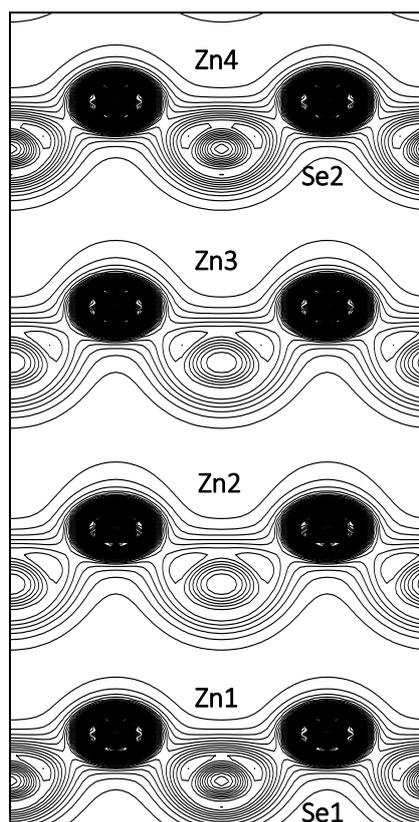


Figure IV-10 : Contours de la densité de charge dans le (010) de l'interface originale

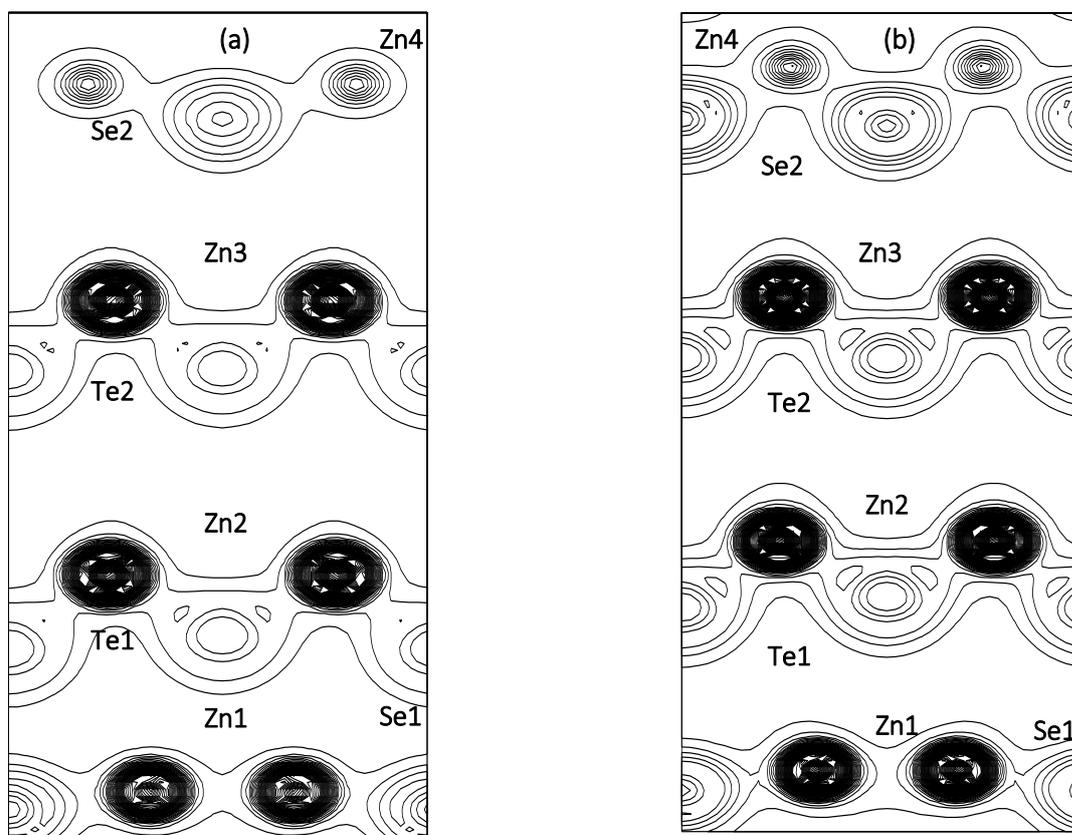


Figure IV-11 : Contours de la densité de charge dans le plan (010) des interfaces (a) riche Zn(1) et (b) riche Zn(2)

IV.4. Références :

- [IV.1] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [IV.2] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [IV.3] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [IV.4] D. M. Ceperley, B.I. Adler, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [IV.5] E.-Zuo Liu, C.-Yu Wang, Surf. Sci. 600 (2006) 2007.
- [IV.6] L. Zhu, K.L. Yao, Z.L. Liu, Y.B. Li, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 095001.
- [IV.7] D. Alfè, M.J. Gillan, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) L435.
- [IV.8] F.D. Murnaghan, Proc Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.
- [IV.9] Type-II ZnTe/ZnSe quantum dots and quantum wells, *Rita Najjar*, Régis André, Lucien Besombes, Catherine Bougerol, H. Mariette, Superlattices and Microstructures, **46** (2009), 253-257.
- [IV.10] F. Boutaïba . Polytypism in compounds II-VI: Study of first principle.(2015)
- [IV.11] Qteish, A., Munoz. A. “Stability and structural properties of ZnS and ZnSe under high pressure”, Physica Status Solidi (b), 223, 417-423, 2001.
- [IV.12] Tan Jia-Jin, Ji Guang-Fu, Chen Xiang-Rong, Gou Qing-Quan, “Phase Transition and Phonon Spectrum of Zinc-Blende Structure ZnX (X=S, Se,Te)” Commun. Theor. Phys., 53, 1160, 2010.
- [IV.13] Parashchuk et al. DFT-Calculations of Thermodynamic Parameters of ZnTe, ZnSe, Crystals. Physics and Materials Chemistry, 2014, Vol.2, No.1,14-19. doi:10.12691/pmc-2-1-3.
- [IV.14] Gavrichev, K.S., Sharpataya, G.A., Guskov, V.N., Greenberg, J.H., Feltgen, T., Fiederle, M., Benz, K.W. “High-temperature heat capacity and thermodynamic functions of zinc telluride” Elsevier. Thermochemica Acta, 381, 133, 2002.
- [IV.15] C.S. Dinesh, S. Subodh, Y.K. Vijay, Y.K. Sharma, “Preparation and Optical Properties of ZnTe/ZnTe:Cr Bilayer Thin Films”, Intern. Journ. of Recent Research and Review, II,16-20, 2012.
- [IV.16] Richard M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [IV.17] Rodolf Pollet, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, Cours M2, Paris sud.
- [IV.18] G.-Xin Qian, R.M. Martin, D.J. Chadi, Phys. Rev. B 38 (1988) 7649.
- [IV.19] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
- [IV.20] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [IV.21] E.Kaxiras, K.C. Pandey , Y. Bar-Yam , and J.D .Joannopoulos, Phys. Rev. **B35** , 9625.

Conclusion générale :

Dans ce travail, on a effectué des calculs ab initio sur l'interface du ZnTe/ZnSe afin de décrire le phénomène d'aplatissement des îlots 3D (boîtes quantiques) lors de la croissance MBE du ZnTe sur un substrat de ZnSe.

Nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) mise en application par le code VASP. En premier, on a commencé par fournir une description sur les propriétés structurales des composés binaires ZnSe et ZnTe, tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Par la suite, nous avons effectué des calculs pour les différentes conditions sous excès de Zinc (Zn) ou de Sélénium (Se) dans l'interface ZnTe/ZnSe, calculé par la suite les énergies d'interface et dressé les densités de charges.

Les résultats obtenus montrent que les interfaces riches Zn sont voisines énergétiquement de l'interface sans excès et bien plus stables par rapport aux interfaces riches Se. Nos résultats rejoignent les observations expérimentales qui montrent que la croissance sous excès de flux de Zn affaiblit la mobilité des atomes de Se et procure donc à l'interface riche Zn une bonne stabilité et empêche par la suite les îlots 3D de ZnTe et s'aplatir en 2D.

Comme perspectives, l'idée serait de pousser encore plus loin cette étude en incorporant encore plus de lacunes, et augmenter les excès en atomes de Se, pour voir l'influence que ça va avoir sur la stabilité des interfaces.

Résumé :

Des calculs *ab initio* ont été réalisés sur les propriétés structurales, électroniques des composés ZnSe et ZnTe dans la phase zinc blende. Basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).et incorporées dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), Le potentiel d'échange-corrélation (XC) a été traité par l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrée par Ceperley et Adler est appliqué pour les calculs des énergies d'interface des Boites quantiques ZnTe/ZnSe.

A notre connaissance, ce travail constitue une première étude théorique sur les énergies d'interfaces ZnTe/ZnSe et en trouve que notre résultats est proche à un travail expérimental.

Mots clefs : DFT, ZnTe, ZnSe, Semiconducteurs II-VI, Boites quantiques, énergie d'interface

Abstract :

Ab initio calculations have been used to investigate the structural and electronic properties of zinc blend compounds ZnSe and ZnTe. For this, we used the based on the DFT formalism. with incorporated in the VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) code and The exchange-correlation potential (XC) was processed by the local density approximation (LDA) parameterized by Ceperley and Adler for the calculations of the interface energies of the quantum dots ZnTe/ZnSe.

To our knowledge, this work constitutes a first theoretical study on the energies of interfaces ZnTe / ZnSe, which we finds that our results are near to experimental work.

Keywords : DFT, ZnTe, ZnSe, II-VI semiconductors, quantum dots, interface energy.

ملخص :

في بحثنا هذا تم استخدام طريقة الحساب (ab-initio) لدراسة الخواص البنوية و الإلكترونية للمركبات ZnSe و ZnTe في شكله (zinc blende) ولقد اعتمدنا على الكثافة النظرية الوظيفية (DFT) بتطبيق كود (VASP) ، حيث قمنا بحساب الخصائص البنوية من خلال كمن التبادل و الارتباط (XC) الذي عولج باستعمال تقريب كثافة المحلية (LDA) ل (Ceperley) و (Adler) من أجل حساب الطاقة الواجحية للعلب الكمية ZnTe/ZnSe .

على حد علمنا هذه هي الدراسة النظرية الاولى لحساب الطاقة الواجحية ل (ZnTe) / (ZnSe) والتي تمكنا فيها من مطابقة النتائج بينها بين الدراسة التجريبية .

الكلمات المفتاحية : DFT ، الزنك و التيلوريوم ، الزنك و السيلينيوم ، أنصاف النواقل II-VI ، العلب الكمية ، الطاقة الواجحية.