

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : physique

Option : physique appliquée

Par : TAIBAOUI AFFAF

THEME

Le doublage de fréquence par quasi-accord de phase dans les cristaux GaN et ZnSe

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>M^{er} Gueddouh Ahmed</i>	<i>MCA</i>	<i>Président</i>
<i>M^{er} Lokbaichi Ahmed</i>	<i>MAA</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^{er} Bourourou Yahia</i>	<i>MAB</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^{er} Dahame Tahar</i>	<i>MCB</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M^{ell} ELHAMRA FATIMA</i>	<i>MAB</i>	<i>Co-encadreur</i>

Année Universitaire 2018- 2019

DEDICACE

Je dédie cet humble travail :

*À mes parents, symbole de la tendresse et du
bonheur.*

*À mon frère Laalmi qui est mon soutien
durant mon cursus universitaire.*

*À tous les membres de ma famille et tous mes
amis notamment Imane.*

Remerciement

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout-puissant, qui m'a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce travail, Ensuite je m'adresse au Jans qui mon aidé de près ou de loin.

Je commence mes vifs remerciements au directeur de mémoire Dahame Tahar pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et de sa permanente disponibilité.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Gueddouh Ahmed.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Lokbaichi Ahmed.

J'aimerais également remercier Monsieur Bourourou yahia.

Me^{elle} Hamra Fatima, MAB à l'université de Laghouat, mon Co-encadreur, quelle veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse et sincère reconnaissance.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1	3
1.1 Introduction	4
1.2 Propriétés structurales des composés III-V	4
1.2.1 Composé GaN	5
1.2.1.1 Structure cristalline	5
1.3 Propriétés structurales des composés II-VI	6
1.3.1 Structure cristalline	7
1.4 Propriétés optiques	8
1.5 Génération de nouvelles fréquences	9
1.6 Génération de la fréquence somme GFS	10
1.7 Génération de la seconde harmonique	11
1.8 Accord et désaccord de phase	12
1.8.1.1 L'accord de phase	13
1.8.1.2 Le désaccord de phase	14
1.8.1.3 Quasi accord de phase	15
1.8.2 Types d'accord de phase dans les cristaux uniaxes	17
1.8.3 Accord de phase par biréfringence	18
2 CHAPITRE 2	20
2.1 Introduction	21
2.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	21
2.3 Approximations fondamentales	23
2.3.1 Approximation adiabatique de Borne-Oppenheimer	23
2.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock	25

2.4.1	Approximation de Hartree	25
2.4.2	Approximation de Hartree-Fock	25
2.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	26
2.5.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
2.6	Le potentiel d'échange et de corrélation	27
2.6.1	Approximation de la Densité Locale (LDA)	27
2.6.2	Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	28
2.7	L'énergie cinétique de coupure	28
2.8	Pseudo-potential de Vanderbilt (Ultrasoft) (USPP).....	29
2.9	Code de calcul (CASTEP).....	29
2.10	Code de calcul (ABINIT)	30
3	CHAPITRE 3	31
3.1	Introduction	32
3.2	Détailles de calcul	32
3.2.1	Teste de convergence	32
3.2.2	Optimisation de la structure	34
3.3	Propriétés électroniques	36
3.3.1	Structure de bande.....	36
3.3.2	La densité d'états	37
3.3.2.1	Le composé GaN	37
3.3.2.2	Le composé ZnSe	38
3.4	Propriétés optiques	39
3.4.1	Propriétés optiques linéaires	40
3.4.2	Coefficients optiques non linéaires quadratiques	41
3.4.3	Comparaison entre l'accord et le quasi accord de phase	42
4	Conclusions générales.....	43

Liste de figures

Figure 1-1 : Structure de GaN a) Zinc-blinde b) Wurtzite.....	6
Figure 1-2 : Structure de ZnSe (Zinc-blinde)	9
Figure 1-3 : GFS Absorption virtuelle de deux photons.....	10
Figure 1-4 : GSH (a) Absorption virtuelle de deux photons ω , (b) Cristal BBO.....	11
Figure 1-5 : Le principe de la première génération de la seconde harmonique (1961)	13
Figure 1-6 : L'accord de phase de l'interaction à trois ondes, collinaire et vectoriel..	12
Figure 1-7 : Les signaux possibles dans le cas de l'accord de phase pour GSH.	15
Figure 1-8 : Signale secondaire à l'intérieur du cristal. a) amplitude b) intensité.....	15
Figure 1-9 : Signale secondaire à l'intérieur du cristal. a) amplitude b) Intensité.....	16
Figure 1-10 : Les signaux possibles dans le cas de désaccord de phase pour GSH. ...	16
Figure 1-11 : L'empilement des lames dans le cas de quasi accord de phase.	17
Figure 1-12 : L'amplitude du Signale secondaire à l'intérieur du cristal.	18
Figure 1-13 : Direction d'accord de phase GSH type $I^{(-)}$ colinéaire et vectoriel.....	19
Figure 1-14 : Accord de phase par biréfringence, dans le cas de doublage de fréquence type $I^{(-)}_{oo} - e$	19
Figure 3-1 : L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composé GaN et ZnSe.	34
Figure 3-2 : L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composé GaN et ZnSe.	35
Figure 3-3 : Environnement atomique a) Ga , b) N dans le composé GaN c) Zn , d) Se dans le composé $ZnSe$	36
Figure 3-4 : Structures de bandes électroniques des composés GaN ,ZnSe.....	37
Figure 3-5 : Les densités d'états totales et partielles de GaN.....	39
Figure 3-6: Les densités d'états totales et partielles de ZnSe	40
Figure 3-7 : Variation de l'indice de réfraction des deux matériaux ZnSe, GaN.....	41

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Extrait de la classification périodique des éléments **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 1-2: Paramètre de maille et bande interdite **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 3-1: Les états de valence des éléments..... **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 3-2: Energie cinétique de coupure E_{cutoff} et dimension de grille $Ngkpt$ **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 3-3: Paramètre de maille en (Å) **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 3-4: L'énergie de gap calculé par l'approche GGA-PBE et les fonctionnelles hybrides HSE06, PBE0 et B3LYP pour ZnSe et GaN.....38

Tableau 3-5: Indices de réfraction statiques principaux42

Tableau 3-6: Coefficient non linéaire quadratique (Pm/V)42

Tableau 3-7: Longueurs de cohérence L_c (μm) pour certaines fréquences42

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

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.

De nos jours, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux.

Le séléniure de zinc (ZnSe) est parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI 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. Il est aussi largement utilisé pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques^[1, 2]. Il est connu par son gap directe et large.

Le nitrure de gallium (GaN) est un semi-conducteur à large bande interdite (3,4 eV) utilisé en optoélectronique et dans les dispositifs de grande puissance ou de haute fréquence. C'est un composé binaire (groupe III/groupe V) qui possède une semi conductivité intrinsèque. Le ZnSe peut se cristalliser dans la phase B3 (Blende), cette structure correspond au groupe d'espace $\bar{4}3m$.

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW)^[3] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)^[4], implémentée dans le code CASTEP^[5, 6] « Cambridge Serial Total Energie Package » et ABINIT^[7] qui permet d'étudier les propriétés structurales, les propriétés électroniques (la structure de bandes et la densité d'états électronique), les propriétés optiques (l'indice de réfraction, coefficient optique non linéaire quadratique).

Le mémoire s'organise autour de trois chapitres : Le premier présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et décrire leurs propriétés physiques générales.

Le second chapitre présente les outils théoriques utilisés pour effectuer notre étude. Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Introduction générale

combinée à la théorie des pseudo potentiels pour le traitement de l'interaction électron de cœur - électron de valence.

Dans le troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnSe et GaN respectivement.

Finalement, des conclusions générales et quelques perspectives sont présentées dans la dernière partie de cette thèse.

CHAPITRE 1

**Propriétés électroniques et optiques des matériaux binaires
III-V et II-VI (Doublage de fréquence)**

1.1 Introduction

Les matériaux II-VI ont été largement visés par les études expérimentales et théoriques, ils ont suscité beaucoup d'intérêt en recherche fondamentale dans plusieurs domaines. Les matériaux II-VI restent d'actualité pour plusieurs raisons. Sous forme de nano cristaux, ces matériaux à grand gap présentent un grand intérêt pour la réalisation des dispositifs électroluminescents. Ils présentent aussi des caractéristiques très importantes leur permettant d'être des candidats pour la conversion photovoltaïque et l'optoélectronique dans le visible. Ils forment une classe de matériaux dont le gap varie de 1.44 eV (CdTe) à 3.84 eV (ZnS) à la température ambiante. Leurs attraits résident dans leurs forts coefficients d'absorption ainsi que leurs faibles coûts de production.

1.2 Propriétés structurales des composés III-V

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes IIIb et Vb de la classification périodique des éléments. Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

Tableau 1-1: Extrait de la classification périodique des éléments

IIIb	IVb	Vb
5	6	7
B	C	N
10,81	12,01	14,01
13	14	15
Al	Si	P
26,98	28,09	30,97
31	32	33
Ga	Ge	As
69,74	72,59	74,92
49	50	51
In	Sn	Sb
114,82	118,69	121,75

L'étude de leur structure de bandes montre toutefois, que les éléments les plus légers donnent des composés dont la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée^[7]. Des matériaux, comme les composés contenant du Bore, ou de l'aluminium, sont ainsi moins intéressants pour l'électronique. Le (Tableau 0-2) résume cette situation en donnant l'énergie E_g de bande interdite, et le paramètre cristallin a .

Tableau 0-2: Paramètre de maille et bande interdite

Composé III-V	E_g (eV)	a (Å)
BN	7,5	3,6150
AlP	2,45	5,4510
AlAs	2,16	5,6605
AlSb	1,58	6,1355
BP	2,0	4,5380
GaN	3,36	$a=3,189$

1.2.1 Composé GaN

Le composé GaN fut pour la première fois synthétisée dans les années 1930^[8]. A la fin des années 1970, la recherche sur le GaN fut quasiment arrêtée devant les difficultés rencontrées pour obtenir des films à haute qualité. Grâce à des avancées sur l'épitaxie de substrats GaN dans les années 1990, les recherches sur le GaN ont été reprises, ils sont aujourd'hui en avance. En 2012, on estimait le marché du GaN à environ 10 millions d'euros. Celui-ci est en forte croissance et on estime que ce marché sera de l'ordre des milliards d'euros en 2019.

1.2.1.1 Structure cristalline

Les nitrures d'éléments III peuvent exister sous deux formes cristallines différentes. La structure zinc-blende (cubique) et la structure Wurtzite (hexagonale), ces structures sont représentées sur la (Figure 0-1). La structure zinc-blende est constituée par deux réseaux cubiques à faces centrées, l'un occupé par les atomes de

gallium et l'autre par les atomes d'azote, et ils sont décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille soit $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. De la même façon la structure Wurtzite correspond à deux réseaux hexagonaux composés chacun d'une des deux espèces d'atomes et décalés suivant l'axe c de $\frac{1}{2}$ de la maille élémentaire. Ces deux types sont relativement proches d'un point de vue cristallin, la direction (0001) de la phase hexagonale ne diffère de la direction (111) de la phase cubique que par la séquence d'empilement des plans cristallins (Figure 0-1).

Contrairement à la structure hexagonale qui est thermodynamiquement stable, la structure cubique est métastable. L'écart énergétique pour chaque atome entre les deux phases a été déterminé par des calculs *ab initio* conduisant aux valeurs suivantes pour les différents matériaux : -9.88 MeV pour GaN, -18.41 meV pour AlN et -11.44 meV pour InN.

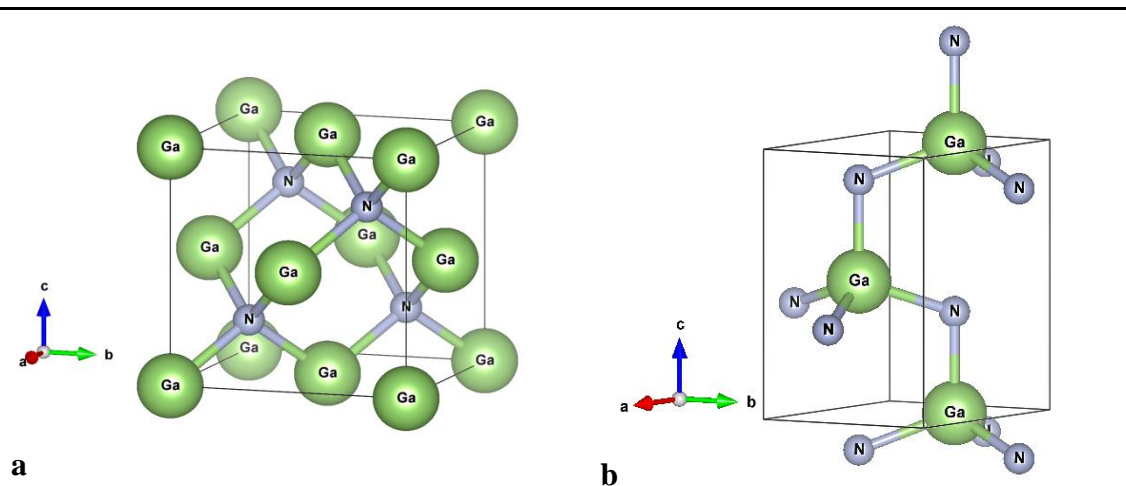


Figure 0-1 : Structure de GaN a) Zinc-blende b) Wurtzite

1.3 Propriétés structurales des composés II-VI

L'oxyde de zinc (ZnO), le sulfure de zinc (ZnS) et le sélénure de zinc (ZnSe) sont parmi les matériaux semi-conducteurs les plus importants du groupe II-VI en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectronique, spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible, et dans la région bleue du spectre. Ils sont largement utilisés aussi pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques. Les matériaux II-VI sont formés d'atomes

appartenant aux colonnes II (Zn, Cd, Hg) et VI (O, S, Se, Te) de la classification périodique. Respectivement, chacun d'eux comporte deux et six électrons sur sa couche électronique externe, ils ont donc une valence de quatre. La combinaison des éléments II-VI donne des composés à grand gap dont la valeur varie entre 1.5-3.9 eV.

Les cristaux II-VI jouent un rôle important dans l'industrie de la micro-électronique, optoélectronique et optique. Des applications de plus en plus nombreuses se confirment tel que la détection IR et nucléaire, les cellules solaires, les transistors, les diodes électroluminescentes et les diodes lasers à courtes longueurs d'onde (bleu et proche UV), les effets optiques non linéaires. Parmi toutes les applications spécifiques des cristaux II-VI à grand gap, la réalisation d'un laser émettant dans le bleu est celle qui suscite le plus grand intérêt. Ces matériaux sont utilisés sous différentes formes : couches minces, couches épitaxiales, monocristaux et nano cristaux^[9].

1.3.1 Structure cristalline

La famille des composés binaires est très vaste puisqu'elle va des éléments IV (Si, Ge), aux composés III-V (AlAs, GaAs, InAs, AlSb, AlN...), II-VI (ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe, ZnS, ZnO...), I-VII (CuCl) et même II-IV- V₂ tel (ZnSiP₂). A la différence de leurs éléments constituants, les composés II-VI se caractérisent par des points de fusion relativement élevés et des petites pressions de vapeur. La dernière orbitale s des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence, dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p.

Le composé ZnSe est de structure zinc-blende (cubique) qui peut être représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées occupées, l'un par les atomes de Se, l'autre par les atomes de Zn et décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille. Les positions des atomes sont donc : Se (0, 0, 0) et Zn (1/4,1/4,1/4).

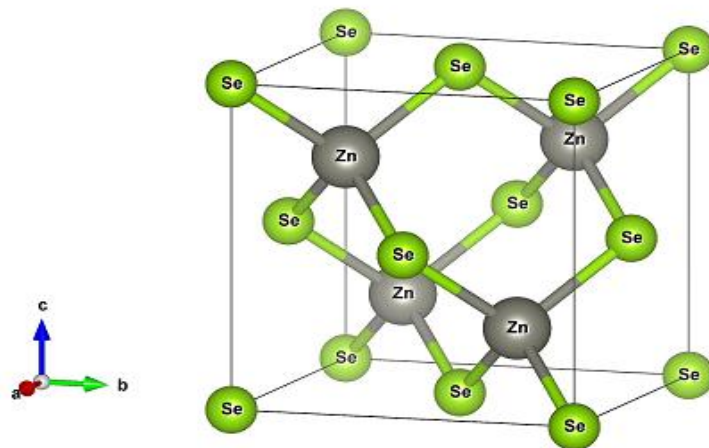


Figure 1-2 : Structure de ZnSe (Zinc-blende)

1.4 Propriétés optiques

Le domaine de la physique appelé optique traite l'interaction de la lumière avec la matière. Dans la nature, on observe que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique dite linéaire. Lorsque la lumière devient plus intense, les propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité et d'autres caractéristiques de l'illumination. C'est le domaine de l'optique non linéaire noté aussi ONL. Ce vaste domaine représente l'étude des phénomènes qui se produisent comme une conséquence de la modification des propriétés optiques d'un système matériel par la présence de lumière. Typiquement, la lumière laser ne soit suffisamment intense pour modifier les propriétés optiques d'un matériau. En fait, le début de l'apparition du domaine d'optique non linéaire est né avec la découverte de la génération de second harmonique par Franken et ses collaborateurs en 1961, peu après la démonstration du premier laser de travail par Maiman en 1960^[10].

Le développement de nouvelles sources lumineuses cohérentes avec une fréquence réglable est d'une grande importance. Bien que les technologies des lasers accordables aient été développées au cours des décennies, les gammes de longueurs d'onde commercialement disponibles avec un rendement raisonnable sont encore

limitées. La conversion de fréquence par un cristal ONL est un moyen efficace pour produire de la lumière cohérente à des fréquences non atteints par le laser. En effet, lorsque deux faisceaux intenses de fréquence ω_1 et ω_2 sont introduits dans un milieu ONL, ils interagissent de manière non linéaire pour produire à la sortie des signaux distinctes de fréquence $2\omega_1$, $2\omega_2$ par génération de seconde harmonique GSH simultanément, $(\omega_1 + \omega_2)$ et $(\omega_1 - \omega_2)$ par génération de la somme et de la différence de fréquence GSF et GDF, respectivement. En conséquence, le rayonnement laser peut être converti d'une fréquence à une autre, en augmentant considérablement la gamme d'applications qui peuvent être traitées. Par exemple, GDF est un processus de base qui permet la production de la lumière laser en infrarouge moyen.

1.5 Génération de nouvelles fréquences

Plusieurs fréquences peuvent être générées à cause de non linéarité d'ordre 2 du matériau. En effet, supposons qu'on a un champ qui est une superposition de deux ondes planes monochromatiques oscillants aux fréquences ω_1 et ω_2 :

$$\vec{E} = \vec{E}_1 \cos \omega_1 t + \vec{E}_2 \cos \omega_2 t \quad (0-1)$$

Si l'on considère un matériau avec une susceptibilité non linéaire $\chi_{ijk}^{(2)}$ non nulle, la polarisation non linéaire d'ordre 2 ou quadratique ($\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E}$), dépend du carré du champ électrique.

$$\vec{P}^{(2)} \propto (E_1^2 \cos^2 \omega_1 t + E_2^2 \cos^2 \omega_2 t + 2E_1 E_2 \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t) \quad (0-2)$$

En utilisant les relations trigonométriques :

$$\cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2}, \quad \cos \alpha \cos \beta = \frac{\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta)}{2}$$

$$\vec{P}^{(2)} \propto \left(\frac{E_1^2 + E_2^2}{2} + \frac{E_1^2 \cos 2\omega_1 t + E_2^2 \cos \omega_2 t}{2} + E_1 E_2 (\cos(\omega_1 + \omega_2) t + \cos(\omega_1 - \omega_2) t) \right) \quad (0-3)$$

On constate que la polarisation du deuxième ordre devient comme une source d'ondes électromagnétiques oscillantes aux fréquences : nulle, double, somme et différence. Toutes ces nouvelles fréquences ne sont pas émises dans tous les cas. La création d'une onde électromagnétique à une de ces fréquences nécessite des conditions bien précises.

1.6 Génération de la fréquence somme GFS

Pour le terme en $\omega_1 + \omega_2$ on parle de génération de la fréquence somme (GFS). C'est l'absorption virtuelle d'un photon à la fréquence ω_1 et d'un photon à la fréquence ω_2 et émission d'un photon à $\omega_1 + \omega_2$. Elle est fréquemment utilisée pour la conversion du rayonnement à grandes ondes, comme l'infrarouge (IR), au rayonnement à courtes ondes, à savoir la lumière ultraviolette (UV) ou visible. Avec un laser Nd:YAG, on obtient ainsi de la lumière à 355 nm en mélangeant de la lumière à 532 nm et à 1064 nm (Figure 0-). Ce processus est aussi utilisé pour convertir un faible signal lumineux de ω_1 à ω_3 en le mélangeant avec un rayon laser à ω_2 .

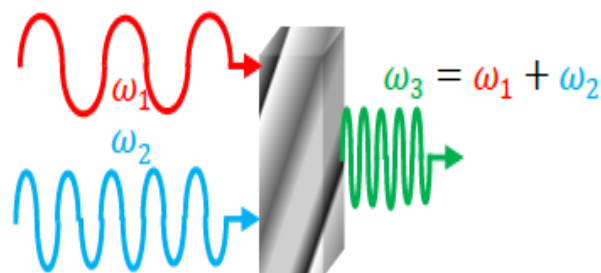


Figure 0-3 : GFS Absorption virtuelle de deux photons.

1.7 Génération de la seconde harmonique

Le phénomène où les fréquences $2\omega_1$ et $2\omega_2$ sont créés est appelé génération de seconde harmonique, c'est l'absorption virtuelle (Figure 0- a) de deux photons à la fréquence fondamentale ω et émission d'un photon 2ω ^[11]. Par exemple, avec un cristal BBO, et un faisceau laser (IR) oscillant à 800 nm, la GSH permet de générer de la lumière bleu à 400 nm (Figure 0- b).

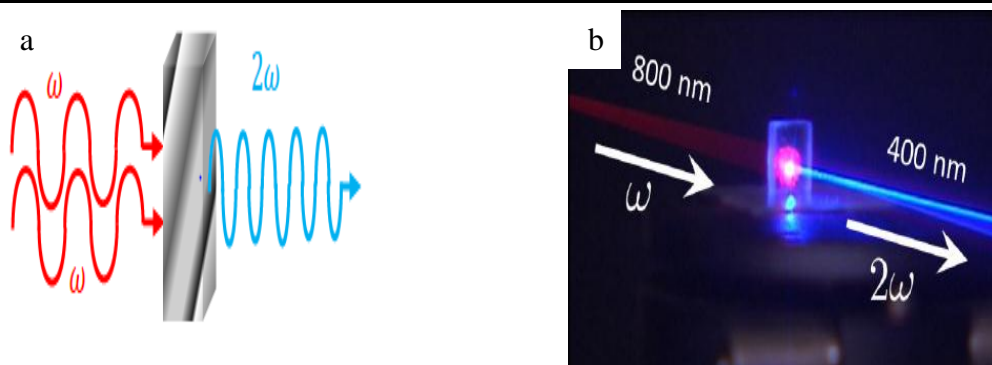


Figure 0-4 : GSH (a) Absorption virtuelle de deux photons ω , (b) Cristal BBO

La première observation expérimentale du phénomène de génération de la seconde harmonique qui a suivi de très peu l'invention du Laser (1960), a été révélée par P. A. Franken et al. En utilisant un Laser à Rubie impulsif, ciblé et focalisé sur un cristal en Quartz qui est un milieu non centrosymétrique. À la sortie, ils ont réussi à avoir un faisceau de faible intensité à la fréquence doublé par rapport à la fréquence du faisceau fondamental (Figure 0-)

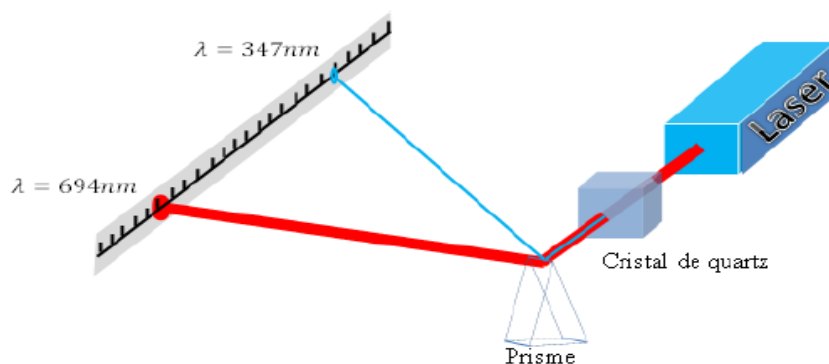


Figure 0-5 : Le principe de la première génération de la seconde harmonique (1961)

1.8 Accord et désaccord de phase

Dans les conditions habituelles, tous les matériaux optiques sont faiblement non linéaires, à cause de l'inégalité, et le faible ordre de grandeur de $\underline{\chi}^{(2)}$ et $\underline{\chi}^{(3)}$.

$$\underline{\chi}^{(1)}\vec{E} \gg \underline{\chi}^{(2)}\vec{E}\vec{E} \gg \underline{\chi}^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} \tag{0-4}$$

En plus pour produire l'un des processus précédents, il faut satisfaire l'ultime condition appelée condition d'accorde de phase, qui résulte du principe de la conservation de la quantité de mouvement (Figure 0-) exprimé par l'équation (0-5), faute de quoi, on ait en désaccord de phase et l'efficacité de générer des nouvelles fréquences sera très faible.

$$\vec{K}_3 = \vec{K}_1 \pm \vec{K}_2 \tag{0-5}$$

Cette relation est généralement vectorielle, mais dans la pratique, la colinéarité des vecteurs \vec{K}_i est largement utilisée. Le sens physique de la condition d'accord de phase, est l'occurrence de la résonance entre l'onde de polarisation non linéaire généré dans le milieu à la fréquence ω_3 et l'onde produite par son champ électrique à cette même fréquence ω_3 .

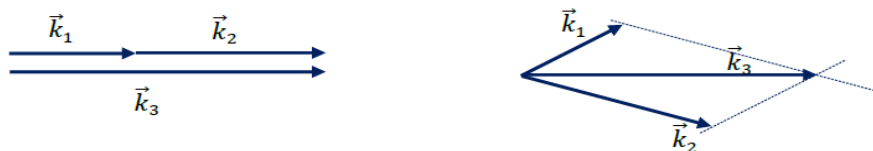


Figure 0-6 : L'accord de phase de l'interaction à trois ondes, collinaire et vectoriel.

Si on considère que le signale fondamentale avant sa pénétration dans le cristal est de la forme :

$$E_1 = A_1 e^{-k_1 z} \tag{1-6}$$

En propageant à l'intérieur du cristal, il va induire une polarisation non linéaire d'ordre 2 de la forme :

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2 \tag{1-7}$$

Cette polarisation à son tour sera la source d'un champ électrique secondaire d'amplitude A_2 définie :

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = \frac{i\omega_2}{2n_2\varepsilon_0c} P^{(2)} e^{-ik_2z} \quad (0-8)$$

En remplaçant les équations (1-6) et (1-7) dans (0-8), on peut écrire :

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = \frac{i\omega_2}{2n_2\varepsilon_0c} \varepsilon_0\chi^{(2)} (A_1 e^{k_1z})^2 e^{-ik_2z} \quad (0-9)$$

Après réorganisation on trouve :

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} = \frac{i\omega_2\chi^{(2)}A_1^2}{2n_2c} e^{-i(k_2-2k_1)z} \quad (0-10)$$

On appelle facteur de phase la quantité :

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 \quad (0-11)$$

En envisage deux possibilités :

1.8.1.1 L'accord de phase

Il est conditionné par : $\Delta k = 0$. Dans ce cas l'amplitude du signal secondaire à l'intérieur du cristal est une fonction linéaire en z (Figure 0-8 a):

$$A_2(z) = \frac{\omega_2\chi^{(2)}A_1^2}{2n_2c} z \quad (0-12)$$

Elle continue sa croissance en z jusqu'à la sortie du cristal ($z = L$), ou elle va continuer sa propagation avec une amplitude constante $A_2(L) = \frac{\omega_2\chi^{(2)}A_1^2}{2n_2c} L$ (Figure 0-).

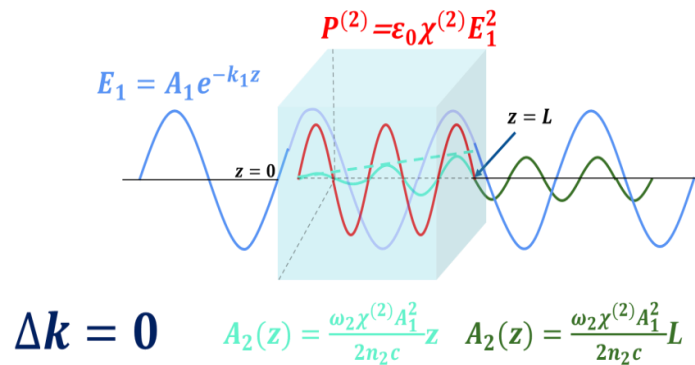


Figure 0-7 : Les signaux possibles dans le cas de l'accord de phase pour GSH.

La conversion du signal en intensité I est une fonction en z^2 (Figure 0-8 b)

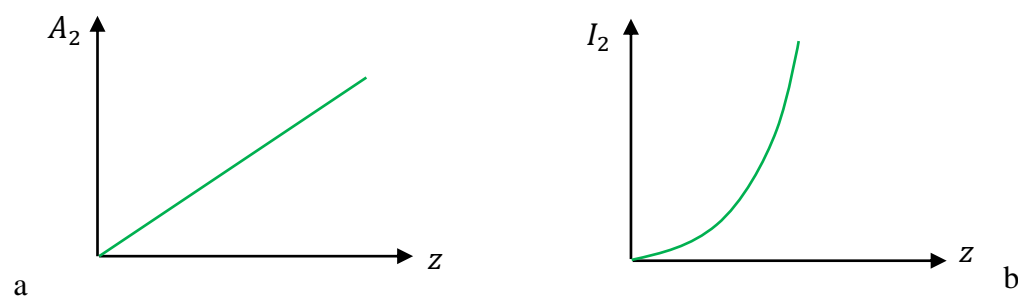


Figure 0-8 : Signale secondaire à l'intérieur du cristal. a) amplitude b) intensité

1.8.1.2 Le désaccord de phase

Dans le cas où $\Delta k \neq 0$,

L'amplitude du signal secondaire à l'intérieur du cristal prend la forme :

$$A_2(z) = \frac{\omega_2 \chi^{(2)} A_1^2}{2n_2 c \Delta k} (1 - e^{-i\Delta k z}) \quad (0-13)$$

Qui est une fonction périodique en z (Figure 0- a), sa période spatiale est :

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\Delta k} \quad (0-14)$$

Dans ce cas la conversion du signal en intensité reste aussi une fonction périodique en z de même période spatiale Λ (Figure 0- b)

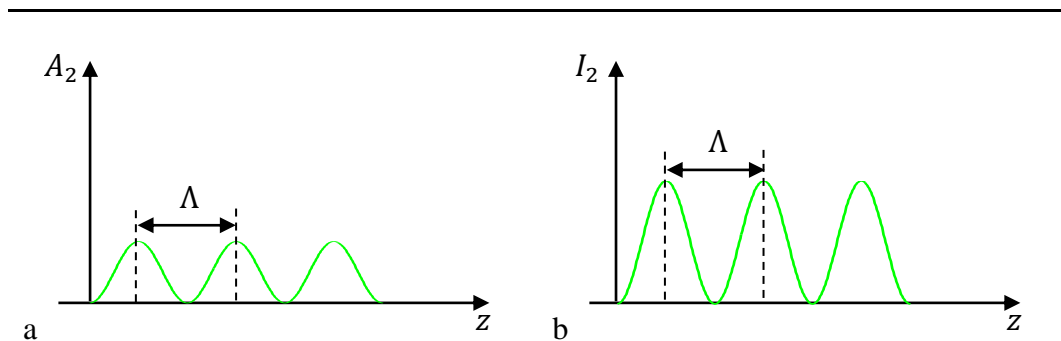


Figure 0-9 : Signale secondaire à l'intérieur du cristal. a) amplitude b) Intensité

$$E_1 = A_1 e^{-k_1 z} \quad P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1^2$$

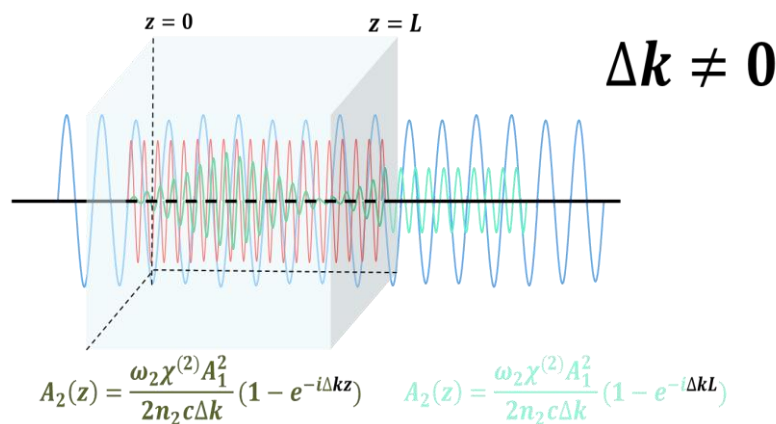


Figure 0-10 : Les signaux possibles dans le cas de désaccord de phase pour GSH.

1.8.1.3 Quasi accord de phase

Le problème rencontré dans le cas de désaccord de phase est que la conversion du signal est alternativement constructive pendant la première demi période et destructive pendant la deuxième et ainsi de suite.

Pour résoudre ce problème, il existe plusieurs technique qui consiste à inversé le signe du coefficient $\chi^{(2)}$ pendant l'alternance destructive, soit par application d'un champ

CHAPITRE 1 : Propriétés électroniques et optiques des matériaux binaires III-V et II-VI (Doublage de fréquence)

électrique très intense périodiquement sur le cristal qui nous permet d'inversé les domaines et par suit inversé le signe de $\chi^{(2)}$, soit en découpant le cristal en lames d'épaisseur $\frac{\Lambda}{2}$ puis les empilées successivement avec des orientations inversé périodiquement (Figure 0-3).

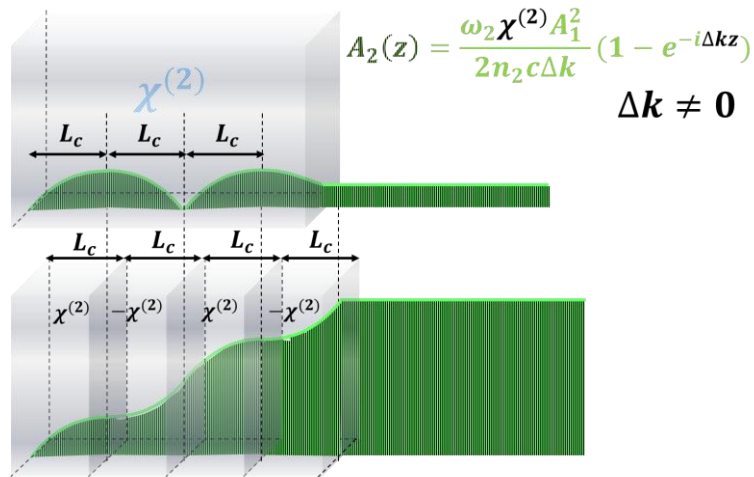


Figure 0-3 : L'empilement des lames dans le cas de quasi accord de phase.

On appelle la distance qui correspond à l'épaisseur de chaque lame la longueur de cohérence.

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} \tag{1-15}$$

Avec :

$$\Delta k = \frac{\omega_2 n_2}{c} - 2 \frac{\omega_1 n_1}{c} \tag{0-16}$$

Dans le cas de doublage de fréquence :

$$\Delta k = \frac{2\omega}{c} (n(2\omega) - n(\omega)) \tag{1-17}$$

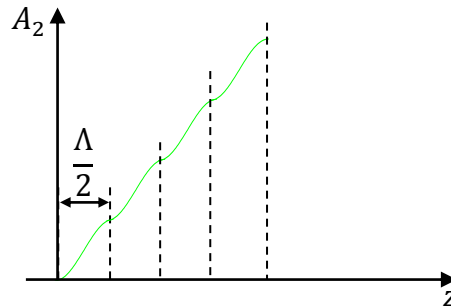


Figure 0-4 : L'amplitude du Signale secondaire à l'intérieur du cristal.

1.8.2 Types d'accord de phase dans les cristaux uniaxes

Pour remplir la condition d'accord de phase dans l'interaction à trois ondes, ces derniers doivent être polarisés différemment. Considérons le cas de GFS, si les ondes fondamentales de fréquence ω_1 et ω_2 ont la même polarisation, le rayonnement à la fréquence somme ω_3 sera polarisé dans la direction perpendiculaire; Dans ce cas, l'accord de phase réalisé est dite type I.

Dans les cristaux négatifs :

$$\vec{K}_{1o} + \vec{K}_{2o} = \vec{K}_{3e}(\theta) \quad (0-18)$$

Il est noté $oo - e$ ou $I^{(-)}$

Dans les cristaux positifs :

$$\vec{K}_{1e}(\theta) + \vec{K}_{2e}(\theta) = \vec{K}_{3o} \quad (0-19)$$

Il est noté $ee - o$ ou $I^{(+)}$

Dans le cas où $\omega_1 = \omega_2$ l'équation (0-5) représente la condition d'accord de phase pour générer la seconde harmonique $\omega_3 = 2\omega_1$. La détermination de la direction et l'angle d'accord de phase θ_{ap} colinéaire ($2K_{o1} = K_{3e}(\theta)$) et vectoriel $\vec{K}'_{o1} + \vec{K}''_{o1} = \vec{K}_{3e}(\theta)$ est illustrée (Figure 0-5).

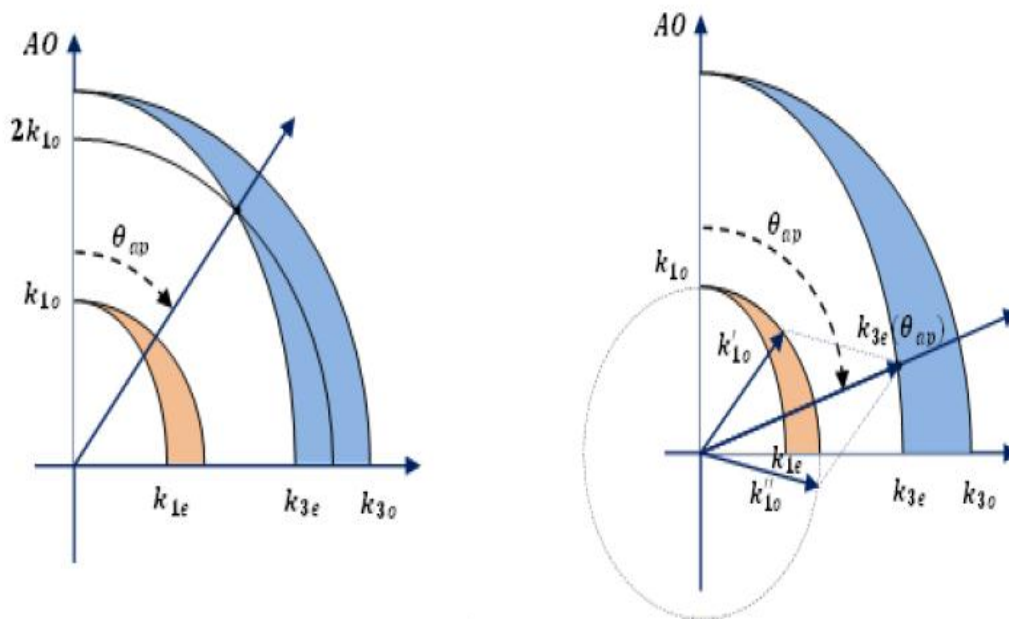


Figure 0-5 : Direction d'accord de phase GSH type $I^{(-)}$ colinéaire et vectoriel

1.8.3 Accord de phase par biréfringence

La biréfringence des matériaux anisotropes peut nous être utile dans la réalisation de la condition d'accord de phase, cette technique consiste à rattraper le décalage imposé par la dispersion de l'indice de réfraction du matériau. Si on examine le cas du doublage de fréquence par exemple, on doit coupler l'onde à ω et l'onde à 2ω avec des polarisations différentes (Figure 0-6).

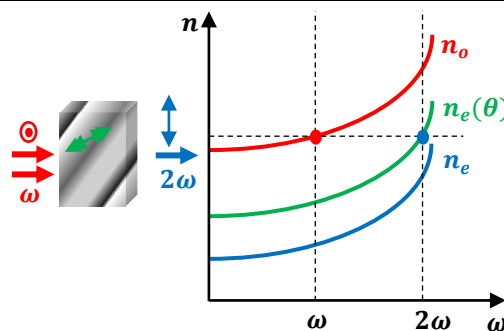


Figure 0-6 : Accord de phase par biréfringence, dans le cas de doublage de fréquence type $I^{(-)}$ oo - e

CHAPITRE 1 : Propriétés électroniques et optiques des matériaux binaires III-V et II-VI (Doublage de fréquence)

La condition réalisée scalairement est :

$$n_o(\omega) = n_e(2\omega) \quad (0-20)$$

CHAPITRE 2

CADRE THÉORIQUE Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Introduction

Ce chapitre traite le cadre théorique de notre travail. Nous exposons d'abord les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965) qui permet de prédire des nouvelles propriétés et de nouveaux matériaux utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies. Puis nous poursuivons en présentant une explication simple sur les différentes approximations (l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) et l'approximation du Gradient Généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation)) pour évaluer l'énergie d'échange et de corrélation. Ensuite nous expliquons la Théorie des Perturbations de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour l'étude des propriétés vibrationnelles des solides. Enfin nous terminons ce chapitre par la méthode du pseudo-potentiel.

2.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la théorie des solides. Le traitement de ce problème pour un système à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de cette équation^[12] :

$$\hat{H}_T \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (2-1)$$

Dans laquelle \hat{H}_T représente l'opérateur Hamiltonien total à plusieurs corps; la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques en fonction du temps ; $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on écrit l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\hat{H} \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (2-2)$$

Où :

E : représente l'énergie totale du système. Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2-3)$$

Avec \hat{T} et \hat{V} les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué par plusieurs particule en interaction (n noyaux + N électrons), on a:

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n \quad (2-4)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \quad (2-5)$$

Où:

$$T_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (2-6)$$

est l'énergie cinétique totale des électrons.

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2-7)$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$\hat{H}_T \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (2-8)$$

est l'énergie cinétique totale des noyaux.

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^n \sum_{I \neq J}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2-9)$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$V_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2-10)$$

est l'énergie potentiel de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

\hbar : est la constante de Planck h divisée par 2π

m : est la masse de l'électron ;

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j ;

M: est la masse du noyau ;

R_{IJ} : est la distance entre les centres des noyaux I et J ;

Z_I, Z_J : Les nombres atomiques des noyaux I et J .

∇_i est le Laplacien de l' i ème particule (électron ou noyau) défini de la manière suivante :

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial^2 x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z_i^2} \quad (2-11)$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (2-12)$$

2.3 Approximations fondamentales

2.3.1 Approximation adiabatique de Borne-Oppenheimer

Le noyau est constitué des protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle de neutron). Tandis que, la masse du proton est 1836 supérieurs à celle de l'électron. L'approximation de Borne-Oppenheimer^[13] est basé sur le fait ue les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. Par conséquent, on néglige l'énergie cinétique (T_n) des noyaux et l'énergie potentiel noyau-noyau V_{nn} devient une constante.

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R})\Psi_n(\vec{R}) \quad (2-13)$$

Où :

$\Psi_n(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions des noyaux fixes, où les positions R sont des paramètres fixés. L'équation de Schrödinger est résolue comme suit :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2-14)$$

On peut écrire $T_n = 0$ et V_{nm} est une constante, donc l'hamiltonien résultant prend la forme suivante :

$$H' = T_e + V_{ee} + V_{ne} + cste \quad (2-15)$$

$$H' = H_e + cste \quad (2-16)$$

Donc, l'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit :

$$\hat{H}_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^n \frac{Z_l}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2-17)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2-18)$$

E_e : est l'énergie propre du système de N_e électrons.

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{sys} = E_e + E_{noy} \quad (2-19)$$

On peut conclure que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais la résolution de l'équation de Schrödinger reste compliquée dans le cas des systèmes ayant un grand nombre d'électrons. Donc, il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

2.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock

2.4.1 Approximation de Hartree

Le traitement de l'équation de Schrödinger consiste à réduire le problème de N électrons. En 1928, Hartree a proposé une méthode, dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons Ψ_e est représentée comme le produit direct des fonctions d'onde à un électron $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (2-20)$$

L'énergie totale sera la somme des énergies des électrons :

$$E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_N \quad (2-21)$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à 1 électron:

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right) \phi_i(\vec{r}) = E \phi_i(\vec{r}) \quad (2-22)$$

Où :

$V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction noyau-électron.

$V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

2.4.2 Approximation de Hartree-Fock

Pour corriger le défaut de Hartree, en 1930, Fock remplacé la fonction d'onde $\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots, \vec{r}_N)$ par un déterminant de Slater parce que la fonction d'onde de Hartree n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. On peut conclure que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli.

$$\Psi_{DS} = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2-23)$$

Où :

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

Ce déterminant comprend des fonctions d'ondes mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétriques par rapport à l'échange. L'énergie totale devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange):

$$E_e = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_x \quad (2-24)$$

2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permet d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité. Cette méthode prend la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ comme une variable principale. C'est une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et de Fermi Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn.

2.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée par Hohenberg et Kohn dans les années 1964 et 1965. Cette théorie est basée sur les deux théorèmes fondamentaux comme suit :

Premier théorème 01:

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peut s'écrire:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (2-25)$$

Où :

$F(\rho)$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Le terme $\int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ représente l'interaction noyau-électron.

Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho(\vec{r})$.

Deuxième théorème 02:

Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir d'un principe vibrationnel.

$$E(\rho_0) = \text{Min}E[\rho(\vec{r})] \quad (2-26)$$

2.6 Le potentiel d'échange et de corrélation

Malheureusement, la complexité principale du formalisme de Kohn-Sham (KS) est située dans la construction des fonctionnelles d'échange et de corrélation. A ce stade, nous sommes obligés de passer par des approximations qui sont LDA et GGA pour évaluer ce terme E_{xc} .

2.6.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement constante et homogène; par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie suffisamment très lentement à l'intérieur du système). La fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2-27)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ désigne la densité d'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité (\vec{r}). Elle traitée comme une somme des contributions d'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2-28)$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, par exemple ceux proposée par Barth et Hedin, ou encore de Perdew, Zunger. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder. Comme nous l'avons dit précédemment, l'approche LDA est fondée sur le modèle du gaz d'électrons homogène (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal). Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires (les systèmes réels) sont inhomogènes, dans laquelle la densité électronique possède une

variation spatiale. Pour cette raison, d'autres fonctionnelles ont été développées de manière à prendre en compte de cette variation^[14].

2.6.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité . Pour cette raison, on peut dire que l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) permet d'exprimer une combinaison entre les termes locaux et les termes dépendant du gradient. Dans la GGA, l'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2-29)$$

E_{xc}^{GGA} peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (2-30)$$

Les méthodes plus utilisées de la GGA sont celles introduites par Perdew et Wang, et par Perdew, Burke et Ernzerhofsous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée (rPBE).

2.7 L'énergie cinétique de coupure

En principe, la base d'ondes planes est complète mais infinie (le nombre de vecteurs \vec{G} est infini). L'énergie cinétique de coupure permet de limiter le nombre d'ondes planes nécessaire au calcul. Cette condition est définie par l'équation suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \quad (2-31)$$

Le nombre d'ondes planes utilisé est :

$$N = N_K \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{\frac{3}{2}} \quad (2-32)$$

Où:

N_K : est le nombre de vecteurs k à l'aide desquels la première zone de Brillouin est échantillonnée;

Ω : est le volume de la cellule de simulation.

En principe, la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de l'énergie de coupure $E_{cut-off}$ détermine le degré d'exactitude du calcul.

2.8 Pseudo-potentiel de Vanderbilt (Ultrasoft) (USPP)

Pour décrire des cas où l'utilisation des pseudo-potentiels à norme conservée est très coûteuse, comme par exemple dans le cas des métaux de transition ou des terres rares qui possèdent des orbitales de valence très localisées (états 1s, 2p, 3d...). A ce stade, il est nécessaire d'augmenter le nombre d'ondes planes, Vanderbilt a introduit une nouvelle approche sous le nom de « pseudo potentiel ultra doux » en 1990.

Les avantages principaux de pseudo potentiel ultrasoft (USPP) sont les suivants :

Le temps et la mémoire d'ordinateur pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits, Le pseudo potentiel ultra soft demande moins énergie de coupure et plus nombre de points k par rapport à norme conservé, Le pseudo potentiel ultrasoft est beaucoup plus doux que le pseudo-potentiel à norme conservée, Leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure, Il permet de réduire considérablement le nombre d'ondes planes nécessaires afin de mener à bien un calcul.

2.9 Code de calcul (CASTEP)

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un logiciel commercialisé par Biovia. Il utilise la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et qui peut donner les informations sur l'énergie de l'état fondamental, la densité de charge d'un système périodique, les forces et les contraintes exercées sur un système atomique pour la description des autres propriétés telles que la bande interdite avec la structure élastiques, les propriétés chimiques, la dépendance de la température et de la pression sur les propriétés et beaucoup plus.

La boîte de dialogue nécessite l'introduction du groupe d'espace, les paramètres de maille, les positions des atomes, le choix des pseudo potentiels, l'énergie critique "Cut-off Energy", le nombre de points k (nkpt) et les approximations pour évaluer la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation. D'autre part, les optimisations géométriques sont effectuées dans le CASTEP à l'aide d'un algorithme BFGS (Méthode de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) ou d'un algorithme de quasi-Newton. La convergence est définie par des critères portant simultanément sur le module des forces, des contraintes et sur la dérivée de l'énergie totale.

2.10 Code de calcul (ABINIT)

Le code de calcul ABINIT est un assemblage de plusieurs sous-routines dont le programme principal est conçu pour calculer l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique des systèmes en électrons et noyaux (molécules et solides périodiques) dans le cadre de la Théorie fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant des pseudo potentiels et les ondes planes. ABINIT comprend également des options permettant d'optimiser la géométrie en fonction des Forces et les stress. Les états excités peuvent être calculés dans ce cadre en se basant sur la théorie de perturbation PDFT.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats de calcul concernant les propriétés structurales et électroniques et optiques des matériaux envisagés dans cette étude, effectué par les deux codes ABINIT^[15] et CASTEP^[5, 16], qui sont basé sur la méthode des pseudos potentiels et les ondes planes, avec les raisons de nos choix des paramètres de calcul, et des commentaires sur ces résultats. Nous présentons aussi quelques résultats issues d'autres calculs, et des valeurs mesurées expérimentalement, afin de les comparées avec les nôtres.

Dans cette présentation le plan sera le suivant :

- Détaille de calcul
- Paramètres structuraux externes et internes
- Structures électroniques (Bandes d'énergie, densité des états)

3.2 Détails de calcul

Le calcul de la structure des bandes d'énergie et la densité des états électroniques a été réalisé par le code CASTEP. Parmi les fonctionnelles d'échange et de corrélation proposés par ce code, on a choisi celle de (Heyd Scuseria Ernzerhof) HSE^[17] [117], en raison de ses résultats assez proches de l'expérimental et particulièrement en ce qui concerne le Gap électronique^[17-19]. Un autre choix s'impose, à savoir le pseudo potentiel, on a utilisé celui de Troullier Martins [120] à norme conservé^[20, 21]. La convergence d'énergie a été atteinte avec une tolérance de $\delta E = 0,2 \times 10^{-6} \text{ eV/ atome}$. Les états de valence de tous les éléments chimiques constituant nos matériaux sont détaillés au (Tableau 3-1).

Tableau 3-1: Les états de valence des éléments

Ga	$4s^2 3d^{10} 4p^1$	N	$2s^2 2p^3$	Zn	$4s^2 3d^{10}$	Se	$4s^2 4p^4$
----	---------------------	---	-------------	----	----------------	----	-------------

3.2.1 Teste de convergence

Pour chaque matériau on a sélectionné une énergie cinétique de coupure E_{cutoff} pour tronquer le nombre des ondes planes qui décrivent la fonction d'onde globale du système, avec un choix convenable d'une grille^[22] des points K du réseau réciproque

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Pour chaque composé, ces paramètres sont obtenus par plusieurs cycles itératifs assurant la convergence de l'énergie totale.

Les paramètres E_{cutoff} et la taille de la grille ($Ngkpt$) sélectionnée pour tous les matériaux sujets de cette thèse sont présentés au (Tableau 3-2).

Tableau 3-2: Energie cinétique de coupure E_{cutoff} et dimension de grille $Ngkpt$

Matériau	E_{cutoff} (eV)	$Ngkpt$
GaN	600	6 6 6
ZnSe	600	6 6 6

La (Figure 3-) présente les variations de l'énergie totale en fonction de dimension de grille $Ngkpt$ pour les composés GaN et ZnSe. Il est clair sur les figures ci-dessous que l'on aboutit à une convergence pour une dimension de grille $Ngkpt = 666$ pour GaN et ZnSe. Aude là de cette valeur l'énergie totale devient quasi constante.

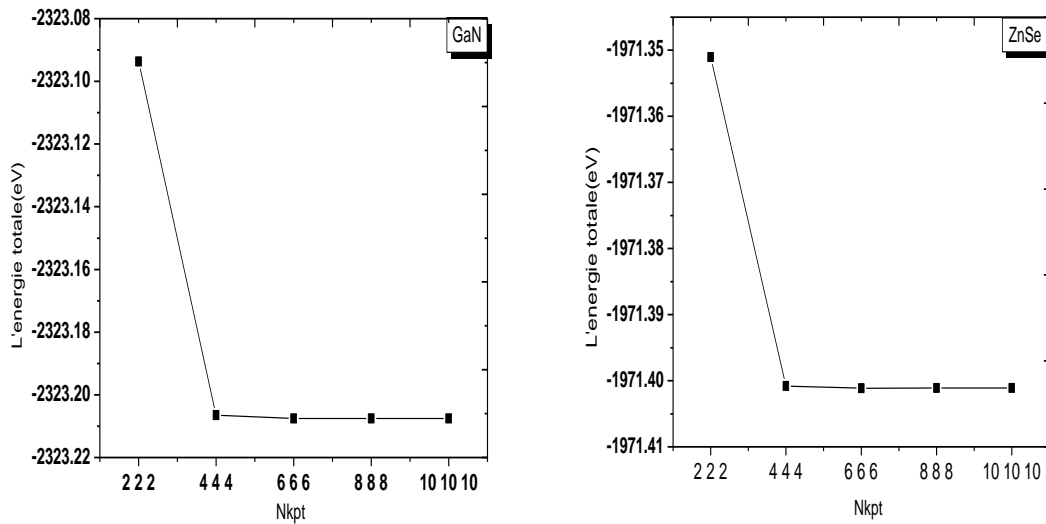


Figure 3-1 : L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de $Nkpt$ pour les composé GaN, ZnSe.

La (Figure 3-) présente les variations de l'énergie totale en fonction de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} pour les composés GaN et ZnSe. Il est clair sur les figures ci-dessous que l'on aboutit à une convergence pour une énergie cinétique de coupure

$E_{cut} = 600\text{eV}$ pour GaN et ZnSe. Aude là de cette valeur l'énergie totale devient quasi constante.

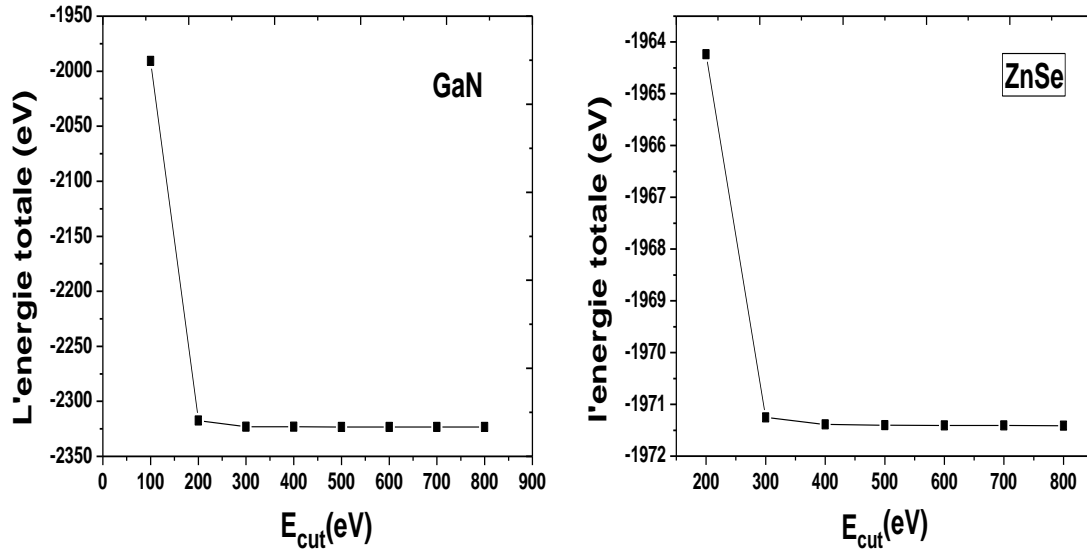


Figure 3-2: L'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cut} pour les composé GaN et ZnSe.

3.2.2 Optimisation de la structure

Une structure optimisée correspond à une énergie totale minimale, avec des atomes relaxés, dans un environnement équilibré traduit par des forces résultantes minimales. Pour atteindre cette structure, on doit varier les paramètres et les coordonnées des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle-ci correspond aux paramètres et positions optimales. Pour faire ceci, la majorité des codes ab-initio sont doté d'un algorithme connu sous le nom de BFGS^[23], qui l'abréviation de (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), conçu pour accomplir ces tâches d'optimisation. A la fin de son exécution, on obtient un fichier qui contient toutes les informations de la structure optimisé.

Un atome situé dans une position spéciale, c'est à dire qui appartiennent au moins à un élément de symétrie, voit son environnement symétrique, et en équilibre relativement à cet élément de symétrie. Si on prend comme exemple les deux composés GaN de la classe de symétrie ($F\bar{4}3m$) et ZnSe de ($F\bar{4}3m$), les positions réduites des atomes Ga, N, Zn et Se dans ces composé sont toutes spéciales, chacun

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

possède un environnement atomique symétrique, qui lui impose un équilibre statique (Figure 3- a, b, c et d), avec une force résultante nulle.

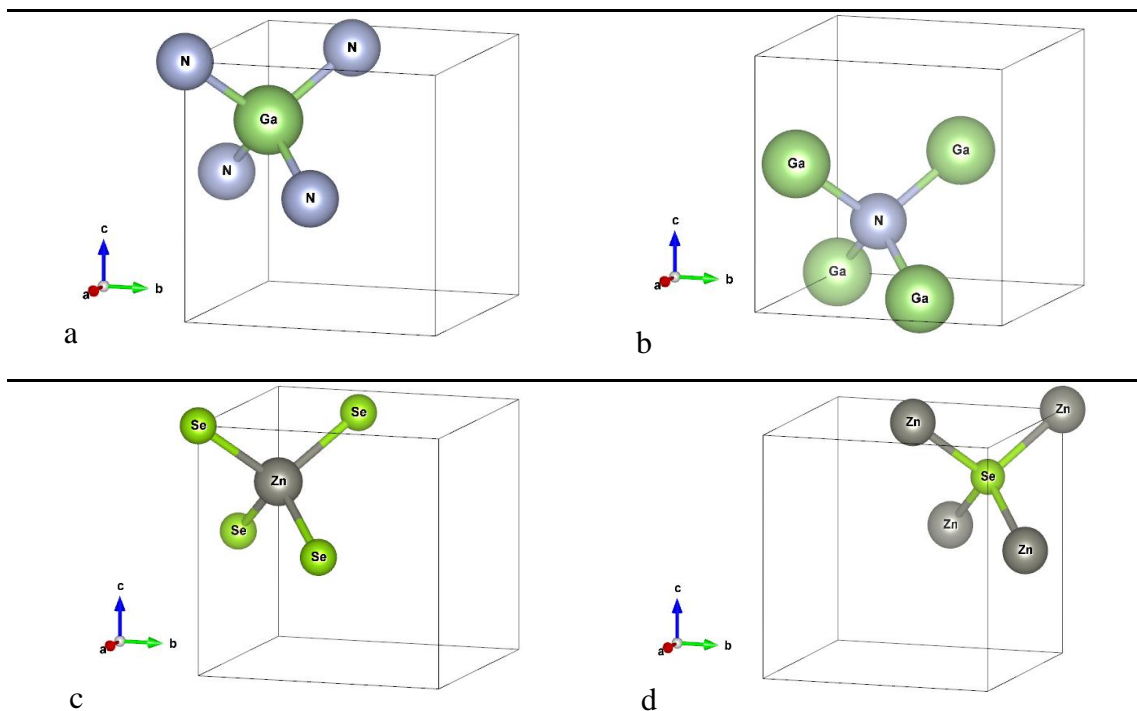


Figure 3-3 : Environnement atomique a) *Ga*, b) *N* dans le composé *GaN* c) *Zn*, d) *Se* dans le composé *ZnSe*

Les paramètres de maille (a) calculés de GaN et ZnSe sont résumés dans le Tableau 3-2), comparés avec des données expérimentales disponibles et des valeurs théoriques précédemment éditées dans la littérature. On remarque d'après ce tableau, que nos résultats sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et d'autres résultats théoriques disponibles.

Tableau 3-3: Paramètre de maille en (Å)

	Abinit(LDA)	Castep(GGA)	Autre	
GaN	4.31	4.55	4.55 ^[24] (Théo)	4.55 ^[25] (Exp)
ZnSe	5.60	5.68	5.773 ^[26] (Exp)	5.747 ^[27] Théo)

3.3 Propriétés électroniques

3.3.1 Structure de bande

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques, ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les électrons de valence de chaque élément dans ces composés sont :



Les calculs des structures de bandes de GaN et ZnSe ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant les paramètres de maille optimisés lors des calculs des propriétés structurales et à l'aide de la GGA (voir La (Figure 3-)).

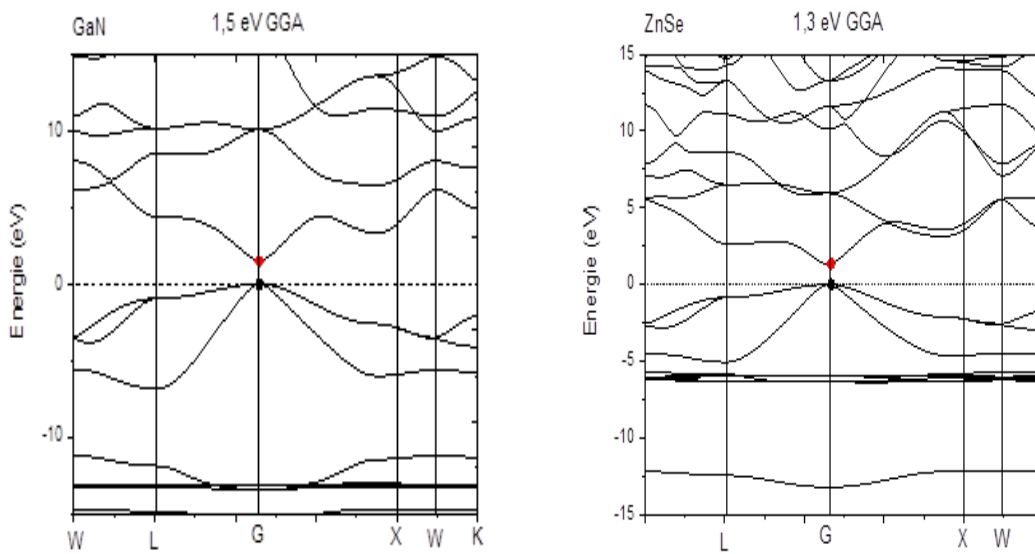


Figure 3-4 : Structures de bandes électroniques des composés GaN ,ZnSe.

On remarque que le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie (G), donc on peut dire que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap direct de nature : (G→G)

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le (Tableau 3-2) résume les valeurs obtenues des gaps d'énergie de GaN et ZnSe , en comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Nous remarquons une grande différence entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales dû à l'utilisation de l'approximation GGA. Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps énergétiques par rapport aux valeurs expérimentales .Cette remarque a été observée dans la plupart des travaux basés sur la DFT.

Tableau 3-4 : L'énergie de gap calculé par l'approche GGA-PBE et les fonctionnelles hybrides HSE06, PBE0et B3LYP pour ZnSe et GaN.

	La nature de Gap (eV)	Nos calculs	Expérimentale	Autres calculs
GaN	directe	1.5 ^a , 1.526 ^b , 2.420 ^c , 3.047 ^d , 2.895 ^e	3.25 ^[28]	1.52
ZnSe	direct	1.3 ^a , 1.189 ^b , 2.244 ^c , 2.869 ^d , 2.543 ^e	-	1.86 ^[27]

a : CASTEP (GGA-PBE) b :ABINIT(LDA-FHI) c :HSE06 d :PBE0 e :B3LYP

3.3.2 La densité d'états

Nous savons aussi que la densité d'états donne une information sur l'occupation des bandes électroniques d'un matériau. Nous avons projeté les densités d'états partielles des états de valence de Ga, N, Zn et Se caractérisées par les états de valence (s, p, d).

3.3.2.1 Le composé GaN

D'après la (Figure 3-) on distingue trois régions énergétiques, deux correspondent à la bande de valence et une à la bande de conduction. La liaison entre Ga et N dans son état fondamental ou l'intervalle de valence est assurée par les électrons s de l'atome N et les électrons d de Ga dans la région énergétique la plus basse ou la plus profonde [-16 -11 eV], alors qu'elle est formée par les électrons p de N et s et p de l'atome Ga dans la région voisine de niveau de Fermi [-7 0 eV]. Ces derniers états sont eux même qui participent à la conduction électronique. En outre, la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi est due principalement aux états N (s et p).

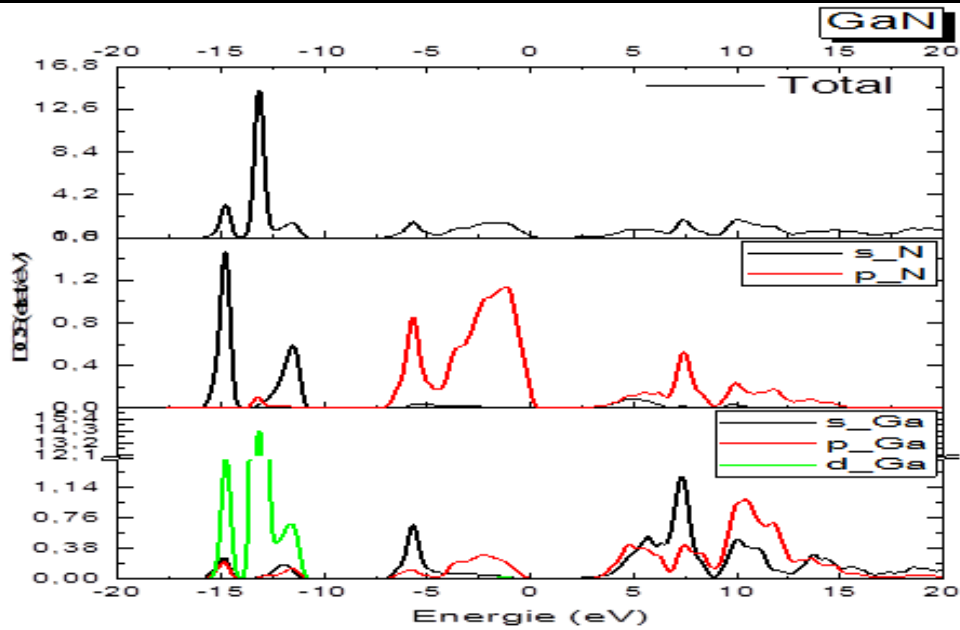


Figure 3-5 : Les densités d'états totales et partielles de GaN

3.3.2.2 Le composé ZnSe

D'après la (Figure 3-) on peut maintenant déduire que la densité des états de ce matériau on distingue aussi trois régions énergétiques, deux correspondent à la bande de valence et une à la bande de conduction. La liaison entre Zn et Se dans l'état fondamental de ce matériau ou l'intervalle de valence est assurée par les électrons s de l'atome Se et les électrons s, p avec une légère participation des électrons d de Zn dans la région énergétique la plus basse ou la plus profonde [-13 -12 eV], alors qu'elle est formée par les électrons p de Se et s, p et d de l'atome Zn dans la région voisine de niveau de Fermi [-7.5 0 eV]. La bande de conduction est constituée principalement par les électrons s et p de l'atome Se et les électrons s et p de l'atome Zn.

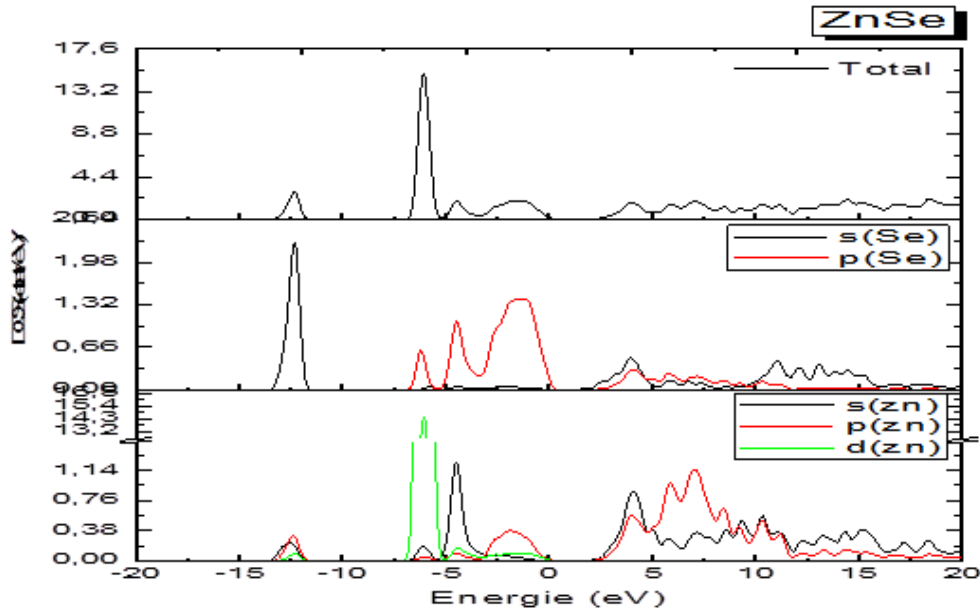


Figure 3-6 : Les densités d'états totales et partielles de ZnSe.

3.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques linéaires telles que la constante diélectrique $\tilde{\epsilon}$ et l'indice de réfraction \tilde{n} , sont calculé en fonction de pulsation croissante ω du spectre électromagnétique dans les régions proche IR et Visible, en utilisant avec CASTEP, une récente fonctionnelle incluant des corrections de dispersion semi-empiriques et qui tient compte des faibles interactions entre atomes de type van der Waals, cette fonctionnelle est connue sous le nom DFT-D^[29, 30], et précisément l'option TS^[31] de Tkatchenko et Scheffler pour la correction de la fonctionnelle PBE.

Le coefficient optique quadratique (d_{ij}), a été calculé dans le cadre combinant la théorie moderne de polarisation et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé DFPT^[32, 33], qui sont des techniques théoriques particulièrement puissants et flexibles qui permettent le calcul de ces propriétés, tel qu'elles sont implémenté dans le code ABINIT, avec l'approximation LDA et le pseudo potentiel FHI de Fritz-Haber-Institute, fondé sur les concepts de Troullier-Martin, disponible sur le net dans le site www.abinit.org, qui couvre la majorité des éléments du tableau périodique.

Le lancement de calcul pour chaque matériau, que ce soit avec ABINIT ou CASTEP, est débuté par l'introduction manuel d'une densité d'entrée, traduite par des données indispensables, tel que :

- Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau
- Le système cristallin (réseau de Bravais, groupe d'espace)
- Les paramètres de la maille (a, b, c, α, β et γ)

Les positions des atomes.

3.4.1 Propriétés optiques linéaires

La (Figure 3-) illustre la dispersion normale des indices de réfraction sur le domaine fréquentiel de transparence entre l'IR et l'UV des deux matériaux ZnSe et GaN qui s'étend jusqu'à $0.7749 \mu m$. Les valeurs de leurs indices calculés pour des faibles angles sont regroupées dans (Tableau 3-5), comparées avec d'autres résultats. On conclut aussi que les valeurs calculées de l'indices de réfraction statiques de ZnSe sont en bon accord avec la valeur exp. Jusqu'à maintenant, nous ne trouvons aucune donnée disponible pour l'indices de réfraction statiques de GaN. Par conséquent, nos résultats peuvent être considérés comme référence.

Le (Tableau 3-5) contient les fréquences.

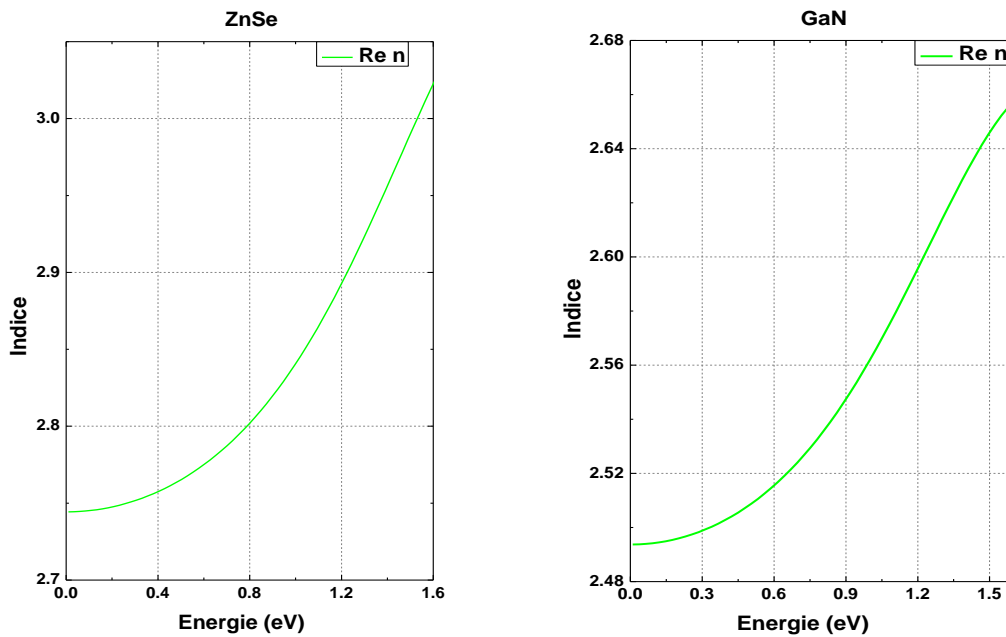


Figure 3-7: Variation de l'indice de réfraction des deux matériaux ZnSe, GaN.

Tableau 3-5: Indices de réfraction statiques principaux

Indice	Nos résultats		Autre
	Casteq(GGA)	Abinit(LDA)	(Exp)
ZnSe	2.744	2.765	2.75 ^[34]
GaN	2.493	2.223	-

3.4.2 Coefficients optiques non linéaires quadratiques

Le tenseur des coefficients optiques non linéaires quadratiques de la classe de symétrie de GaN ($F\bar{4}3m$) et de ZnSe ($F\bar{4}3m$) contient chacun un seul et un même élément indépendant non nul. Ce coefficients est d_{14} , leurs valeurs calculées et expérimentales sont dressé au (Tableau 3-).

Tableau 3-6: Coefficient non linéaire quadratique (Pm/V)

Matériau	Nos résultats	Autre
	Abinit	(Exp) ^[35]
GaN	2.24	-
ZnSe	32	33

À cause de l'absence de la biréfringence et la forme de la dispersion de l'indice de réfraction dans l'intervalle de transparence de ces deux matériaux (Figure 3-), la réalisation de la condition d'accord de phase (0-20) est impossible donc on ait dans le cas de désaccord de phase et par suite la génération de la seconde harmonique est irréalisable. On va procéder à la technique de découpage du cristal en lames d'épaisseur égale à L_c . Les résultats obtenus pour certaines fréquences sont présentés dans le tableau (Tableau 3-).

Tableau 3-7: Longueurs de cohérence L_c (μm) pour certaines fréquences.

GaN				ZnSe			
ω	$n(\omega)$	$n(2\omega)$	L_c	ω	$n(\omega)$	$n(2\omega)$	L_c
0.3	2.49925	2.51453	68	0.4	2.75776	2.80183	17.6
0.6	2.51453	2.59426	65	0.8	2.80183	3.01879	17.8

3.4.3 Comparaison entre l'accord et le quasi accord de phase

On peut faire une comparaison entre le rendement en amplitude dans le cas de la génération de la seconde harmonique par la réalisation d'un accord de phase et par quasi accord de phase pour un cristal non linéaire biréfringent de longueur L .

$$\mathcal{R} = \frac{A_2 \text{ accord de phase}}{A_2 \text{ quasi accorde phase}} \quad (3-1)$$

$$\mathcal{R} = \frac{\frac{\omega_2 \chi^{(2)} A_1^2 L}{2n_2 c}}{\frac{\omega_2 \chi^{(2)} A_1^2}{2n_2 c \Delta k} (1 - e^{-i\Delta k z})} \quad (3-2)$$

$$\mathcal{R} = \frac{L\Delta k}{(1 - e^{-i\Delta k z})} \quad (3-3)$$

Sachant que :

$$\Delta k = \frac{\pi}{L_c} \quad (3-4)$$

Avec : $L = NL_c$

$$\mathcal{R} = \frac{\pi L}{L_c (1 - e^{-i\Delta k z})} \quad (3-5)$$

$$\mathcal{R} = \frac{\pi N L_c}{2 N L_c} \quad (3-6)$$

$$\mathcal{R} = \frac{\pi}{2} > 1 \quad (3-7)$$

On conclut que pour un cristal biréfringent le doublage de fréquence par la réalisation d'un accord de phase est mieux bénéfique que la technique quasi accord de phase.

Conclusions générales

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, Optiques de GaN et ZnSe dans la phase zinc blende. L'essentiel des résultats obtenus sont les suivants :

Propriétés structurales

❖ Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre (les paramètres de maille (a) des composés GaN et ZnSe sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab initio et les valeurs.

Propriétés électroniques

❖ le calcul de la structure de bande montre que les composés GaN et ZnSe possèdent un gap direct suivant la direction (G_v-G_c), car le maximum de la bande de valence se situe au point de symétrie G_v et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie G_c .

❖ Nos résultats de gap pour deux composés GaN et ZnSe sont en bon accord avec les valeurs théoriques précédentes, mais inférieurs aux valeurs expérimentales. Or, il est connu que le problème majeur des calculs ab initio basés sur la DFT (LDA ou GGA) est la sous-estimation de l'énergie de gap.

❖ D'une part, la bande de valence pour le composé GaN est constituée de deux régions. La première région qui est trouvée entre [-16 eV et - 11 eV] est dominée par l'orbite d de l'atome Ga avec une faible contribution des états s et p de l'atome N, respectivement. La deuxième région occupe l'intervalle [-7 eV et 0 eV] elle est due principalement aux des états s et p de l'atome N. Ces derniers états

sont eux même qui participe à la conduction électronique. En outre, la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi est due principalement aux états (s et p) de l'atome N.

❖ D'autre part, Nous soulignons l'existence de deux régions de valence importantes. La première région qui est localisée à environ [-13eV a -12eV] est composée principalement par la contribution des états s de l'atome Se avec une faible contribution des états p de l'atome Se et d de l'atome Zn. La deuxième région est trouvée dans la gamme [-7.5 eV à 0 eV], provient presque entièrement des états 3d de l'atome Zn avec des faibles contributions des orbitales (Se: s et p), En outre, la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi est due principalement aux états Se (s et p).

Propriétés optiques

- ❖ Les valeurs des indices de réfraction calculés pour des faibles fréquences comparées avec d'autres résultats. sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.
- ❖ . Jusqu'à maintenant, nous ne trouvons aucune donnée disponible pour l'indices de réfraction statiques de GaN. Par conséquent, nos résultat peut être considéré comme référence
- ❖ On a calculer aussi le coefficient optiques non linéaires quadratiques pour le composés GaN et ZnSe qui en bon accord avec les valeurs expérimentales.
- ❖ On a exploité les résultats des indice pour calculer pour la première fois la longueur de cohérence L_c .

Perspective

Notre perspective est d'étendre notre étude aux matériaux ternaire et quaternaire de même classe cristallographique et qui possèdent des bons coefficients optiques non

linéaires quadratiques d_{ij} qui sont nécessaires pour avoir un rendement en conversion du signal efficace.

Référence

1. Laks, D.B. and C.G. Van de Walle, *Doping limits in ZnSe*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **185**(1-4): p. 118-127.
2. Tanaka, K., *Optical nonlinearity in photonic glasses*, in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* 2017, Springer. p. 1-1.
3. Mirov, S.B., et al., *Progress in mid-IR Cr²⁺ and Fe²⁺ doped II-VI materials and lasers*. Optical Materials Express, 2011. **1**(5): p. 898-910.
4. Miehlich, B., et al., *Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr*. Chemical Physics Letters, 1989. **157**(3): p. 200-206.
5. Segall, M., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
6. Mao, P., et al., *First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of AB₂ type intermetallics in Mg-Zn-Ca-Cu alloy*. Journal of Magnesium and Alloys, 2013. **1**(3): p. 256-262.
7. Raineri, F., *Optique non linéaire dans les cristaux photoniques en semiconducteurs III-V*, 2004, Université Paris Sud-Paris XI.
8. HAMROUN, A., *Transistor bipolaire à hétérojonction (HBT) AlGaIn/GaN: Modélisation et simulation des performances*.
9. ADJADJ, A.E., *Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages CaxZn1-xO et CaxZn1-xS par la méthode ab-initio FP-LMTO*, 2016.
10. El Ouazzani, H., *Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull*, 2012, Université d'Angers.
11. Dahame, T., et al., *Electronic structure, first and second order physical properties of MPS4: a theoretical study*. Materials Science-Poland, 2016. **34**(2): p. 275-285.
12. Schrödinger, E., *SCHRÖDINGER 1926E*. Annalen der Physik, 1926. **81**: p. 109.
13. Born, M. and J.R. Oppenheimer, *On the quantum theory of molecules*. Сборник статей к мультимедийному электронному учебно-

методическому комплексу по дисциплине «физика атома и атомных явлений»/отв. ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический факультет, 1927.

14. Sham, L. and W. Kohn, *One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas*. Physical Review, 1966. **145**(2): p. 561.
15. Gonze, X., et al., *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*. Computational Materials Science, 2002. **25**(3): p. 478-492.
16. Clark, S.J., et al., *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005. **220**(5/6): p. 567-570.
17. Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*. The Journal of chemical physics, 2003. **118**(18): p. 8207-8215.
18. Luo, Z.-Z., et al., *SHG materials SnGa₄Q₇ (Q= S, Se) appearing with large conversion efficiencies, high damage thresholds, and wide transparencies in the mid-infrared region*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(8): p. 2743-2749.
19. Debbichi, M., et al., *Hybrid functional study of structural, electronic and magnetic properties of S-doped ZnO with and without neutral vacancy*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **578**: p. 602-608.
20. Hamann, D., M. Schlüter, and C. Chiang, *Norm-conserving pseudopotentials*. Physical Review Letters, 1979. **43**(20): p. 1494.
21. Rappe, A.M., et al., *Optimized pseudopotentials*. Physical Review B, 1990. **41**(2): p. 1227.
22. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
23. Schlegel, H.B., *Optimization of equilibrium geometries and transition structures*. Journal of Computational Chemistry, 1982. **3**(2): p. 214-218.
24. Riane, R., et al., *Structural and electronic properties of zinc blende B_xGa_{1-x}N nitrides*. Solid State Sciences, 2009. **11**(1): p. 200-206.
25. Adachi, S., *Wiley series in Materials for electronic and optoelectronic applications*. Capper, P, 2005.
26. Leute, V. and H. Plate, *The Phasediagram of the Semiconductor Alloy Zn_kHg_(1-k)Se_lTe_(1-l)*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1989. **93**(7): p. 757-763.

27. Hassan, F.E.H., S.J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, *Density functional study of Zn $1-x$ Mg x Se y Te $1-y$ quaternary semiconductor alloys*. Physical Review B, 2006. **73**(19): p. 195202.
28. Novikov, S., et al., *Growth and characterization of free-standing zinc-blende (cubic) GaN layers and substrates*. Semiconductor Science and Technology, 2007. **23**(1): p. 015018.
29. Burns, L.A., et al., *Density-functional approaches to noncovalent interactions: a comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals*. The Journal of chemical physics, 2011. **134**(8): p. 084107.
30. Thanthiriwatte, K.S., et al., *Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of hydrogen-bonded interactions*. Journal of chemical theory and computation, 2010. **7**(1): p. 88-96.
31. Tkatchenko, A. and M. Scheffler, *Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data*. Physical Review Letters, 2009. **102**(7): p. 073005.
32. Baroni, S., P. Giannozzi, and A. Testa, *Green's-function approach to linear response in solids*. Physical Review Letters, 1987. **58**(18): p. 1861.
33. Gonze, X., *Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order*. Physical Review A, 1995. **52**(2): p. 1086.
34. Mitsuishi, A., *US-Japan Cooperative Seminar on Far Infrared Spectroscopy*. Ohi (unpublished), 1965.
35. Sutherland, R.L., *Handbook of nonlinear optics*2003: CRC press.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية و الضوئية للمواد ZnSe, GaN. هذه الحسابات تمت باستخدام abinit و castep اللذان يعتمدان على نظرية دالية الكثافة DFT إضافة إلى طريقة شبه الكمون و الموجات المستوية (PP-PW). قمنا ب استخدام تقريب التدرج المعمم في حساب مختلف الخصائص إضافة الى طرق HSE06 PBE0 B3LYP لتحديد قيمة فجوة الطاقة بدقة. النتائج التي توصلنا إليها هي على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الإلكترونية البصرية ZnSe, DFT, GaN

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnSe et GaN. Les calculs ont été effectués par la méthode du pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code castep et abinit qui se basent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les fonctionnels hybride sont utilisée pour calcules l'énergie de gap plus précisément.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentales et théoriques disponibles.

Mots clés : DFT, ZnSe, GaN, électroniques, optiques.

Abstract :

In this work, by mean the density functional theory and pseudo potential plane wave method implemented in abinit and castep codes. The structural, electronic and optical properties of ZnSe and GaN have been studied. The generalized gradient approximation (GGA) has been used. Indeed, for good estimation of gap energy we used the hybrid functional HSE06, PBE0 and B3LYP. Our results are in good agreement with previous experimental and theoretical available results.

Keywords: DFT, ZnSe, GaN, electronic, optic.
