

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université IBN KHALDOUN – TIARET**



**Faculté des Sciences de la Matière**

**Département de Physique**

**Mémoire**

**Présenté par :**

**Melle : BEGGAR Yakout**

**Pour obtenir le diplôme de**

**Master II**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Nano physique**

**Thème :**

**Etude théorique des propriétés structurales et électroniques des alliages  
 $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ .**

Soutenu le : 11 /07 /2021.

Devant le jury

**M<sup>r</sup>AMMARI Abdelkader**  
**M<sup>r</sup>OULD-HAMADOUCHE Nadir**  
**M<sup>r</sup> HADJI Kouider**

MCB  
MCA  
MCA

Président  
Examineur  
Encadreur

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2020/2021**

## *Dédicaces*

Je dédie ce travail à :

À la Mémoire de ma grand-mère

À mes parents :

Mecheri et Saida Que dieu les gardent pour moi,

Qui m'ont guidé et encouragé et soutenu tout le long de mes études.

À mon seul frère :

Ahmed

À mes chères sœurs :

Chaïma, Salsabile, Yasmine et Tasnime.

À toute les personnes de ma grande famille.

## *Remerciement*

En premier lieu, Je remercie **ALLAH(ﷻ)** le tout-puissante de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour mener à terme ce présent travail.

Je remercie vivement mon Encadreur **Mr. Hadji Kouider** pour m'avoir dirigé au cours de ce travail.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour le temps et l'énergie qu'ils ont dédié à la lecture et à la correction de mon manuscrit.

Un grand remerciement est adressé à **Pr. Riane Rabeh, Mr. Benabdallah Ghlamallah**, qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Enfin, nous adressons également nos remerciements à tous les membres du département de physique.

# Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : <u>Présentation des matériaux étudiés</u></b>	
I.1 Introduction.....	4
I.2 ALLIAGE.....	4
I.2.1 Définition d'un Alliage.....	4
I.2.2 Classification des alliages .....	5
I.3 Propriétés physiques.....	6
I.3.1 Structure cristalline .....	6
I.3.2 Configuration électronique des composés.....	7
I.4 Première zone de Brillouin .....	8
I.4.1 Les points de haute symétrie .....	8
I.4.2 Les lignes de haute symétrie.....	9
Conclusion.....	10
Références .....	11

## **Chapitre II : Cadre théorique : Théorie de la fonctionnelle de densité DFT et Méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW**

II.1 Introduction .....	13
II.2 L'équation de Schrödinger.....	13
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer .....	14
II.4 Approximation de Hartree-Fock .....	14
II.5 Principe des calculs DFT .....	15
II.5.1 Théorèmes et équation de Hohenberg-Kohn .....	15
II.5.2 Energie d'échange et corrélation .....	17
II.5.2.1 L'approximation de la densité locale LDA (LSDA).....	17
II.5.2.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	17
II.5.2.2.1 Approximation mBJ.....	17
II.6 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	18
II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	18
II.7 Wien2k .....	19
Conclusion.....	22

Références .....	23
------------------	----

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>III.1. Détails de calcul .....</b>	<b>26</b>
<b>III.2. Résultats et discussions .....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.1. Propriétés structurales .....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.2 Propriétés électroniques : .....</b>	<b>30</b>
<b>III.2.3 Densité d'états électronique : .....</b>	<b>33</b>
<b>Références .....</b>	<b>38</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>40</b>

## Liste des figures

### Chapitre I : Présentation des matériaux étudiés

<i>Figure I.1</i> : Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. MgTe (cercle) et BeTe(croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre. ....	4
<i>Figure I.2</i> : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende. ....	6
<i>Figure I.3</i> : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende. ....	9

### Chapitre II : Cadre théorique : Théorie de la fonctionnelle de densité DFT et

#### Méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW

<b>Figure II. 1</b> : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT). ....	16
<b>Figure II. 2</b> : Potentiel Muffin-Tin « MT » .....	18
<b>Figure II. 3</b> : Organisation des programmes dans Wien2k .....	21

### Chapitre III : Résultats et discussions

<b>Figure III. 1</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires et leurs alliages .....	28
<b>Figure III. 2</b> : Structures de bandes de l'alliage $Be_xMg_{1-x}Te$ en utilisant l'approximation mBJ .....	32
<b>Figure III. 3</b> : Densité électronique totale (a.1), partielle de l'atome Be (b.1) et l'atome Te (c.1) pour le composé BeTe .....	34
<b>Figure III. 4</b> : Densité d'états électroniques totale (a.2), partielle de l'atome Mg (b.2) et de l'atome Te (c.2) pour le composé MgTe .....	34
<b>Figure III. 5</b> : Densités d'états électroniques totale(a), partielle de l'atome Te (b), de l'atome Be (c) et de l'atome Mg (d) pour l'alliage $Be_xMg_{1-x}Te$ ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) .....	36

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Présentation des matériaux étudiés

**Tableau I. 1** : Paramètre de mailles des composés étudié [7-8]..... 6

**Tableau I. 2** : Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude ..... 7

**Tableau I. 3** : La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés ..... 7

### Chapitre III : Résultats et discussions

**Tableau III. 1** : Paramètre du réseau  $a_0$  calculé en utilisant les approximations PBEsol-GGA, LDA pour l'alliage  $Be_xMg_{1-x}Te$ . ..... 29

**Tableau III. 2** : Module de compressibilité  $B$  calculé en utilisant les approximations PBEsol-GGA, LDA pour l'alliage  $Be_xMg_{1-x}Te$ . ..... 30

**Tableau III. 3** : Valeurs du gap d'énergie par les méthodes PBEsol-GGA, mBJ pour l'alliage  $Be_xMg_{1-x}Te$ . ..... 33

## Liste des Symboles

Symboles	Signification
<b>Be-IV</b>	Chalcogénures de Béryllium
<b>Mg-IV</b>	Chalcogénures de magnésium
<b>BeTe</b>	Tellure de Béryllium
<b>MgTe</b>	Tellure de Magnésium
<b><math>\Gamma</math></b>	Centre de la première zone de Brillouin
<b>X</b>	Centre d'une face carrée de l'octaèdre
<b>L</b>	Centre d'une face hexagonale de l'octaèdre
<b>W</b>	Sommets des faces carrées
<b><math>k_x, k_y, k_z</math></b>	Coordonnées
<b><math>\Delta</math></b>	Ligne représente la direction
<b><math>\Sigma</math></b>	Point appartenant au plan de symétrie
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b><math>\Psi</math></b>	Fonction d'onde du système
<b><math>\rho_0</math></b>	Densité de l'état fondamental
<b><math>E_{xc}[\rho(r)]</math></b>	Energie d'échange et corrélation
<b><math>V_{xc}[\rho(r)]</math></b>	Potentiel associé
<b>LDA</b>	Approximation de la Densité Locale
<b>GGA</b>	Approximation du Gradient Généralisé
<b>mBJ</b>	Modified Becke-Johnson
<b>LAPW</b>	Linearized Augmented Plane Wave
<b>APW</b>	Augmented Plane Wave
<b>Wien2k</b>	Code
<b><math>a_0</math></b>	Paramètre de maille
<b>B</b>	Module de compressibilité
<b>B'</b>	La première dérive de module de compressibilité
<b><math>E_0</math></b>	Energie totale
<b><math>V_0</math></b>	Volume d'équilibre
<b>DOS</b>	Densité d'états électriques

# Introduction générale



### Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques dans divers domaines. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs...etc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne.

Les composés semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux très utiles pour les dispositifs optoélectronique de haute performance tels que les diodes organiques électroluminescentes et les diodes laser opérant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. En outre, l'ionicté élevée de ces composés les rendent de bons candidats pour le couplage électro-optiques et électromécanique élevé. En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telle 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 cellules solaires, les diodes laser pulsées. Les Chalcogénures du Béryllium et du Magnésium tels que BeTe et MgTe fournissent des aspects intéressants pour l'investigation de la physique fondamentale, car ils présentent une liaison covalente et réduisent la polarité des éléments. Ces composés sont technologiquement importants puisque leurs applications vont de la catalyse à la microélectronique en passant par les dispositifs luminescents et ils sont potentiellement favorable pour les applications technologiques photovoltaïques.

Parmi les théories qui ont largement fait avancer la physique du solide, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendu par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70. L'arrivée des algorithmes de la dynamique moléculaire, a permis l'étude de la dynamique des réactions chimiques et la relaxation structurale des matériaux grâce à l'effort particulier de Roberto Car et Michelle Parinello dans les années 80. En effet, la simulation numérique est devenue un outil intéressant pour étudier les différentes propriétés physiques sans passer même par l'expérience. Ces méthodes numériques offrent un outil beaucoup plus rapide et moins cher relativement à l'expérimentation physique. Elles permettent également la modification de plusieurs paramètres spécifiques aux matériaux, et

d'étudier séparément leurs influences sur les propriétés des composés. Ce qui donne la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel composé.

L'objectif de cette étude est la détermination des propriétés structurales (le paramètre du réseau et module de compressibilité) et électroniques (énergie du gap, la densité d'état électronique (DOS)) du composé  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ .

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons la notion des alliages et leurs classifications. Nous dérivons ensuite la structure cristalline des composés semi-conducteur du type II-VI basent sur les atomes (Be, Mg et Te) et leurs configurations électroniques
- Le second chapitre est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), où nous avons exposé les notions de base et les différentes approximations utilisées dans cette théorie.
- Au troisième chapitre, nous présentons une interprétation de nos différents résultats obtenus des propriétés (structurales et électroniques) pour les composés binaires (BeTe, MgTe) ainsi que les alliages ternaires  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$

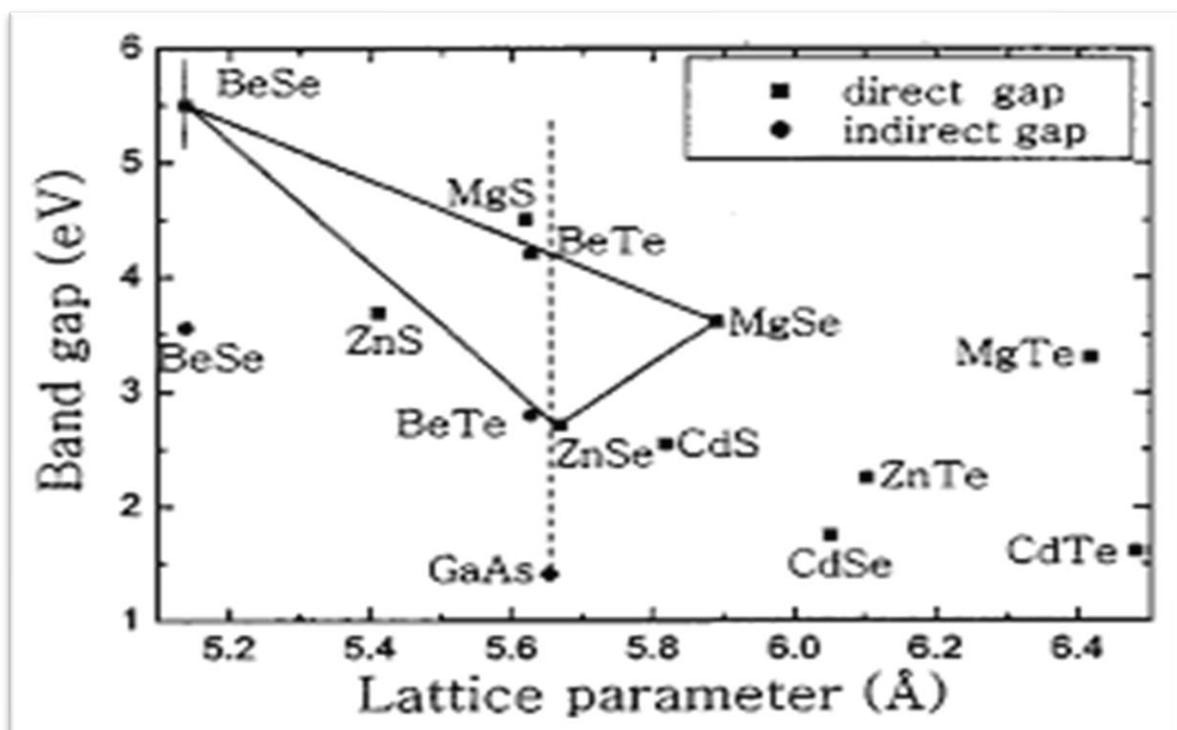
Finalement, une conclusion générale couronne ce mémoire, par la récapitulation de nos résultats, nos analyses et nos commentaires.

Chapitre I :  
Présentation des matériaux  
étudiés

### I.1 Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique varie typiquement  $10^{-3}$  et  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , alors que celle des conducteurs  $\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  et celle des isolants peut aller  $10^{-22} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  [1].

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, les Chalcogénures du Béryllium et du Magnésium  $\text{BeX}$  et  $\text{MgX}$  ( $\text{X}=\text{Te}$ ) sont de la famille des semi-conducteurs II-VI, et leurs alliages sont des matériaux potentiellement intéressants pour les applications technologiques, à cause de leurs bonnes propriétés remarquables (très larges bandes interdites, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes (faible rigidité) [2].



**Figure I. 1 :** Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique.  $\text{MgTe}$  (carré) et  $\text{BeTe}$  (cercle). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre.

### I.2 ALLIAGE

#### I.2.1 Définition d'un Alliage

Un alliage est un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Dans un alliage, les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage ou éléments d'addition » et les éléments non désirés sont appelés « impuretés » [3]. L'évolution des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, a permis la création de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'application de ces alliages dans les domaines de

l'optoélectronique de la microélectronique a poussé les chercheurs à développer les deux volets : théorique et expérimental.

### I.2.2 Classification des alliages

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [4].

#### ❖ *Alliage Binaire*

De la forme AB : AII BVI : BeTe, MgTe.

#### ❖ *Alliage Ternaire*

Lorsque les éléments binaires AB et AC sont associés, l'alliage formé peut être :

- Soit alliage ternaire cationique :  $A_x B_{1-x} C$
- Soit alliage anionique :  $A B_x C_{1-x}$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x, ce paramètre permet de faire varier de façon continue les propriétés du matériau, en particulier le gap et le paramètre cristallin.

#### ❖ *Alliage quaternaire*

Il est également possible d'élaborer des composés quaternaires qui sont constitués de quatre éléments binaires. Ces alliages peuvent être soit :

- Solutions quadratiques de la forme :  $A_{1-x} B_x C_y D_{1-x-y}$
- Solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :

-Des solutions purement anioniques :  $AB_x C_y D_{1-x-y}$

-Des solutions purement cationiques :  $A_x B_y C_{1-x-y} D$

L'avantage des alliages quaternaires par rapport aux alliages binaires et ternaires réside dans la possibilité d'ajuster de manière quasiment indépendante leur paramètre de maille et l'énergie de la bande interdite en variant les deux compositions x et y. Il est donc théoriquement facile d'obtenir l'énergie de bande interdite désirée tout en maintenant l'accord de maille avec le substrat.

### I.3 Propriétés physiques

#### I.3.1 Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI et particulièrement les composés BeTe et MgTe, ont une structure cristallographique de type zinc-blende 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'élément II, l'autre d'élément VI, décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire. La maille élémentaire comporte quatre atomes répartis selon la symétrie cubique du groupe d'espace F43m (Td). 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 capacité 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. [5-6]

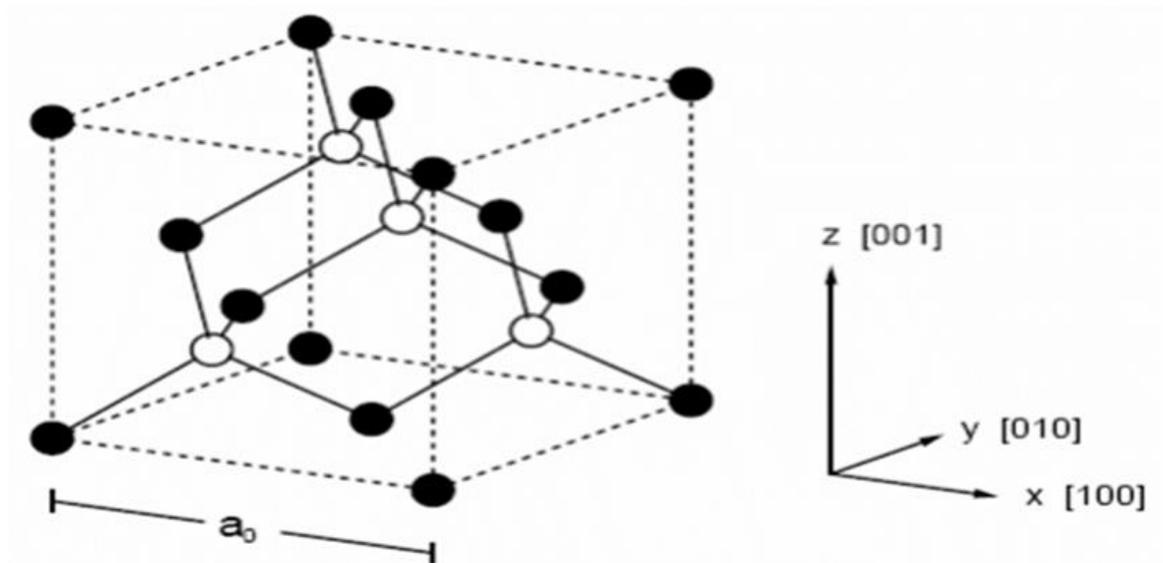


Figure I. 2 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.[3]

Les paramètres de maille des composés semi-conducteurs BeTe, MgTe sont rapportés sur le tableau (I-1)

Composé	Paramètre de maille $a_0$ (Å)
BeTe	5.137
MgTe	6.418

Tableau I. 1 : Paramètre de mailles des composés étudiés [7-8]

## I.3.2 Configuration électronique des composés

Notre étude est basée sur les composés semi-conducteurs du type II-VI, qui cristallisent dans la structure la plus stable dite zinc blende. Ils sont formés par des éléments des colonnes II<sup>A</sup> (Be, Mg) et VI<sup>B</sup> (Te) du tableau périodique de Mendeleïev, comme il est montré dans le tableau suivant :

I-A-B	II-A-B	III B	IV B	V B	VI B
Li <sup>3</sup>	<b>Be<sup>4</sup></b>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>
Na <sup>11</sup>	<b>Mg<sup>12</sup></b>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>
Ag <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	<b>Te<sup>52</sup></b>

**Tableau I. 2 :** Extrait du tableau périodique illustrant les éléments de notre étude

La configuration électronique atomique et le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont illustrés dans le tableau (I-3) [9] :

Elément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Béryllium (Be)	4	[He] 2s <sup>2</sup>
Magnésium (Mg)	12	[Ne] 3s <sup>2</sup>
Tellure (Te)	52	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>

**Tableau I. 3 :** La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés

L'élément II fournit 2 électrons de valences (provenant d'une orbitale s) et l'élément VI en fournit 6 électrons (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 interatomiques de type sp<sup>3</sup> ou chaque cation (élément II) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anion (élément VI) et réciproquement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre liaison ionique et la liaison covalente [10]. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électro-négatifs que les éléments du groupe II.

### I.4 Première zone de Brillouin

En physique de solide, la notion « zone de Brillouin » est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [11]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz qui représente la première zone de Brillouin [12], cette maille élémentaire du réseau réciproque qui ait le plus petit volume. Dans le cas la structure de type zinc-blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (figure I-2), et elle présente :

Un centre de symétrie à l'origine noté  $\Gamma$ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont :  $\Delta, \Lambda, \Sigma$ .

Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [13].

#### I.4.1 Les points de haute symétrie

$\Gamma$  : le centre de la première zone de Brillouin

$X$  : le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes  $k_x, k_y, k_z$  avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0) \quad (\text{I.1})$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0) \quad (\text{I.2})$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1) \quad (\text{I.3})$$

$L$  : le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1) \quad (\text{I.4})$$

$W$  : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, tel que :

$$k_w = \frac{2\pi}{a} \left( 0, \frac{1}{2}, 1 \right) \quad (\text{I.5})$$

$Z$  : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$k_z = \frac{2\pi}{a} \left( 1, \frac{1}{2}, 1 \right) \quad (\text{I.6})$$

### I.4.2 Les lignes de haute symétrie

$\Delta$ : cette ligne représente la direction  $\langle 100 \rangle$ . Elle relie le centre de la zone  $\Gamma$  au point X.

$\Sigma$ : c'est un point appartenant au plan de symétrie  $k_x = k_y$  ou  $k_y = k_z$  ou  $k_x = k_z$ .

$\Lambda$ : cette ligne est la direction  $\langle 111 \rangle$ . Elle relie le point  $\Gamma$  au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

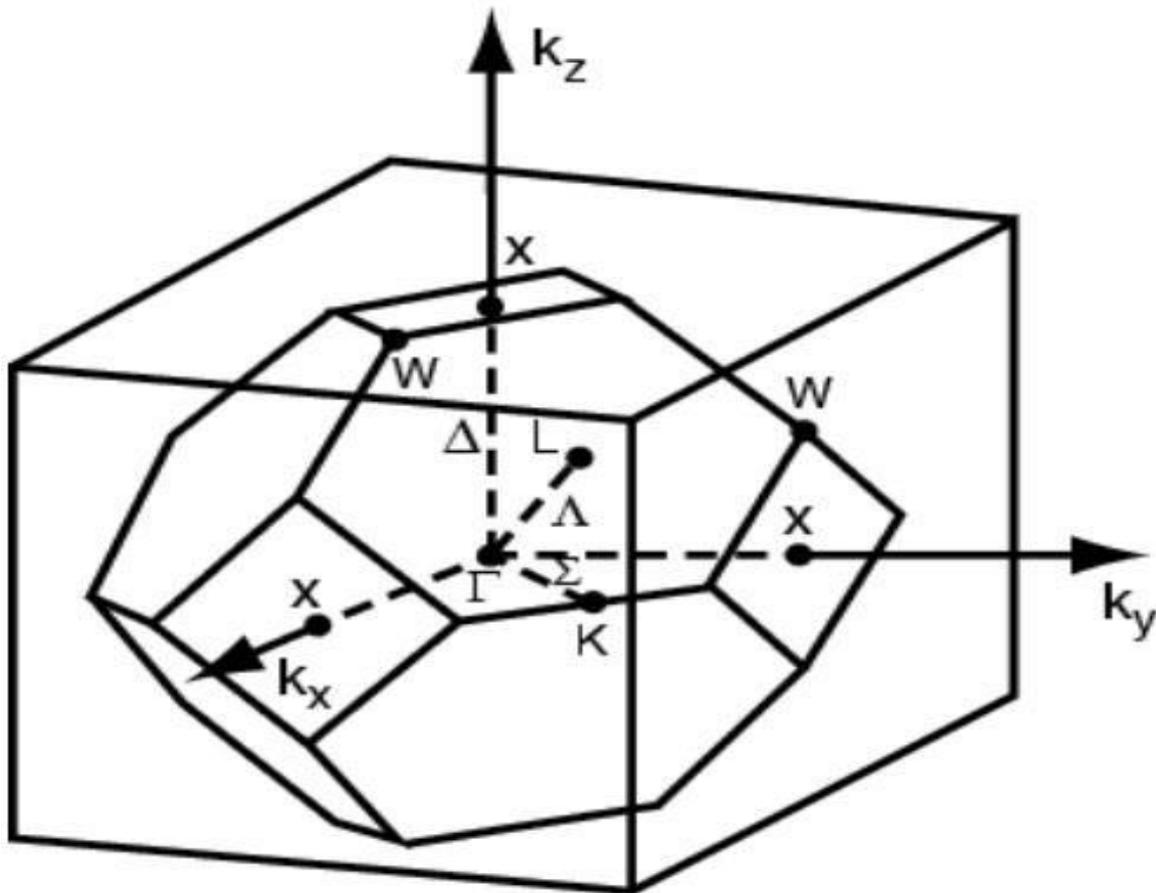


Figure I. 3 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.[14]

**Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu général sur les alliages et leurs classifications ainsi que la structure cristalline des composés semi-conducteurs du type II-VI (Be, Te, Mg), et leurs configurations électroniques. Enfin, on a présenté la première zone de Brillouin et spécifier son rôle pour l'étude des propriétés physiques des cristaux semi-conducteurs.

**Références**

- [1] Christian Agô et Hélène Agô, « physique des semiconducteurs ». 4<sup>ème</sup> édition, DUNOD, 2012. France.
- [2] Ch. Verie, in Proceedings of the International Conference on Heteroepitaxy Growth, Characterization and device Applications, edited by B. Gill and R.L. Aulombaud (World Scientific, Singapore, (1995), p73.
- [3] Charles Kittel. « Physique de l'état solide ». 7<sup>ème</sup> édition, DUNOD, 1998, Paris.
- [4] P. Kiréev, “ La physique des semiconducteurs “, édition Mir, Moscou, (1975).
- [5] D. Herici, L. Beldi. S. Drablia, H. Meradji, NE, Derradji, H. Belkhir, B. Bouhafs. « First principles elastic constants and electronic structure of beryllium charlcogenides BeS, BeSe, BeTe ». Elsevier, Computation materials science 38 (4), 609-617, 2007.
- [6] S. Duman, S. Bağcı, H. M. Tütüncü, and G. P. Srivastava. « First principles studies of ground-state and dynamical properties of MgS, MgSe, and MgTe in the rocksalt, zinc blend, wurtzite, and nickel arsenide phases ». Physical, Rev B 73, 205201 (2006).
- [7] H. Lou, k. Ghandehair, R. G. Geene, A.L. Ruoff, S.S. Trail, and F. J. Didalvo, Philadelphia, 1976.
- [8] Murnaghan F. D. The Compressibility of Media under Pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1944. 30, No. P. 244-247.
- [9] <https://www.webelements.com>
- [10] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [11] V. Fock, Z. physik. Rev, 61, 126-148 (1930).
- [12] Slater, J.C. Rev. 35, 210 (1930).
- [13] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école Polytechnique de Montréal, (2000).
- [14] C. Ortolland, “Étude des effets des contraintes mécanique induites par les procédés de fabrication sur le comportement électrique des transistors CMOS des nœuds technologique 65nm et en deça”, Thèse de doctorat, L'institut National des sciences Appliquées de Lyon, (2006)

## Chapitre II :

Cadre théorique : Théorie de la  
fonctionnelle de densité DFT et

Méthode des ondes planes  
augmentées FP-LAPW

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode fait partie des méthodes ab-initio qui constituent un outil puissant pour prédire les propriétés physiques des matériaux. Elle est basée principalement sur la résolution des équations de la mécanique quantique et en particulier équation de Schrödinger. La résolution de cette dernière équation reste très difficile, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution plus facile.

## II.2 L'équation de Schrödinger

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques d'un cristal est l'un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1].

D'un point de vue microscopique le problème théorique fondamental de la physique du solide est de comprendre l'organisation intime des particules élémentaire (les ions, noyaux) lourdes de charge positive et les électrons légers de charge négative à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel, à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

Où :

H : L'opérateur Hamiltonien du système

$\psi$  : La fonction d'onde du système

E : L'énergie totale du système

$\vec{r}$  : vecteur de position de l'électron ;  $\vec{R}$  : vecteur de position de noyaux.

Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'ondes correspondantes sont les vecteurs propres associés [3] :

$$H_{tot} = T_n(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux.

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons.

$V_{nn}$  : l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux.

$V_{ne}$  : l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons.

$V_{ee}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

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

C'est une approximation adiabatique consistant à séparer les électrons du réseau nucléaire. Born-Oppenheimer néglige le mouvement des noyaux du réseau devant le mouvement des électrons dans le réseau, car les électrons plus légers que les noyaux ( $m_e / m_n = 1/1830$ , avec :  $m_e$  la masse de l'électron et  $m_n$  la masse d'un noyau) peuvent instantanément ajuster leur distribution spatiale lorsque les noyaux [4], plus lourds, changent de position. La position de noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger peut être résolue pour un ensemble fixe de noyaux. Alors, on le système suivant d'équations à résoudre [5] :

$$H_{total} = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (\text{II.3})$$

$$H_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

### II.4 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock, décrit le système moléculaire avec une seule fonction d'onde, qui est une combinaison des fonctions d'onde de chaque électron et qui tient compte du spin d'électron et du principe d'antisymétrie. Dans cette approximation, en plus du champ moyen électrostatique. L'interaction d'échange contribue à diminuer largement l'énergie totale du système [6]. L'approximation Hartree-Fock est une méthode variationnelle de résolution de l'Hamiltonien :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II.5})$$

Elle consiste à proposer des orbitales initiales, introduites dans les équations d'Hartrée-Fock. Si les nouvelles orbitales améliorées sont différentes des précédentes, la procédure est répétée avec ces nouvelles orbitales jusqu'à la convergence. Quand la convergence est atteinte la méthode s'arrête : c'est une auto-cohérente.

## II.5 Principe des calculs DFT

Les calculs de structures électroniques effectués par les physiciens du solide ont d'abord constitué un outil très efficace de compréhension des relations existant entre structures cristallographiques et propriétés physico-chimiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux [7], La DFT a été développée en [1964 -1965] par Hohenberg, Kohn-Sham.

### II.5.1 Théorèmes et équation de Hohenberg-Kohn

La DFT est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn.[8]

#### a) *Le premier théorème :*

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$  Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$ .

**Remarque :** l'énergie totale de l'état fondamentale  $E_0$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique, des particules [9] :

$$E_0 = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.6})$$

#### b) *Le deuxième théorème :*

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité  $\rho_0(r)$  correspondante est la densité exacte de l'état fondamentale. De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\phi_i|^2 \quad (\text{II.7})$$

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.8})$$



- (a) : Energie cinétique
- (b) : ( $E_{re}$ ) énergie d'interaction e-noyau
- (c) : ( $E_{coulomb}$ ) énergie d'interaction e-e
- (d) : Energie d'échange et de corrélation

Dans cette expression les formules d'énergie cinétique et d'échange-corrélation restent toujours inconnues, puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante, il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme  $E_{xc}$ .

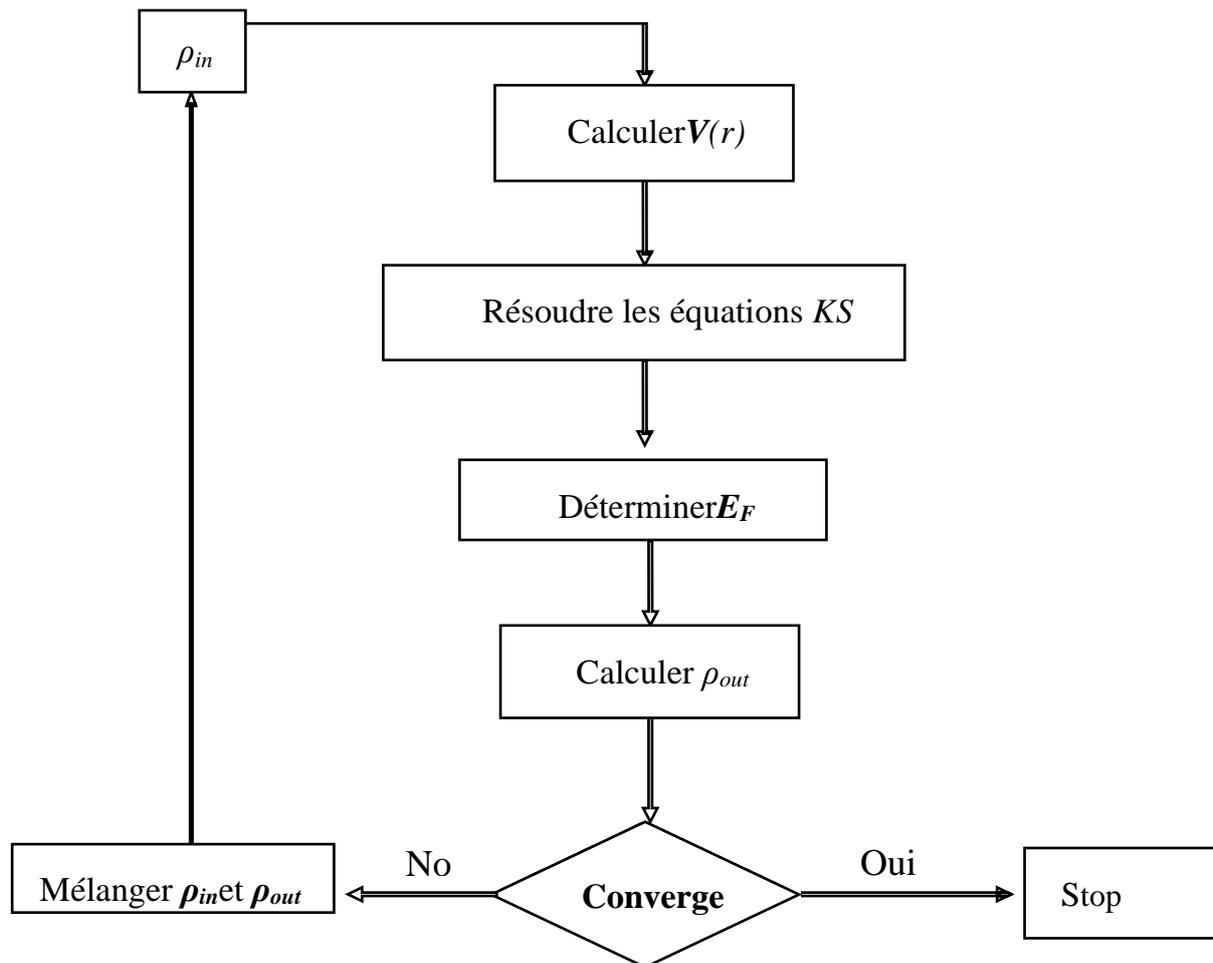


Figure II. 1 : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT).

## II.5.2 Energie d'échange et corrélation

### II.5.2.1 L'approximation de la densité locale LDA (LSDA)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi.

Cette approximation consiste à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange d'un gaz homogène d'électrons libre, En d'autres termes elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$  [10-11] qui varie peut spatialement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{xc}[\rho(r)]dr \quad (\text{II.9})$$

$V_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme et elle a été paramétrées pour différentes valeurs de la densité électronique.

### II.5.2.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

GGA est une amélioration possible du modèle précédent, dans laquelle la non-homogénéité et le caractère non-local de la distribution des électrons ont été pris en considération. Pour cela, les énergies d'échange-corrélation ne sont plus uniquement des fonctionnelles de la densité, mais elles dépendent des dérivées de la densité [12] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(dr)] \quad (\text{II.10})$$

#### II.5.2.2.1 Approximation mBJ

Pour avoir de meilleur résultat pour les calculs du gap énergétique, Tran et Blaha [13-14] ont proposé l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [15], on l'appelle modification de Becke-Johnson mBJ dans la DFT. L'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique et donc s'approche bien de l'expérience [16], contrairement aux approximations LDA et GGA qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus aux mBJ couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps.

## II.6 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

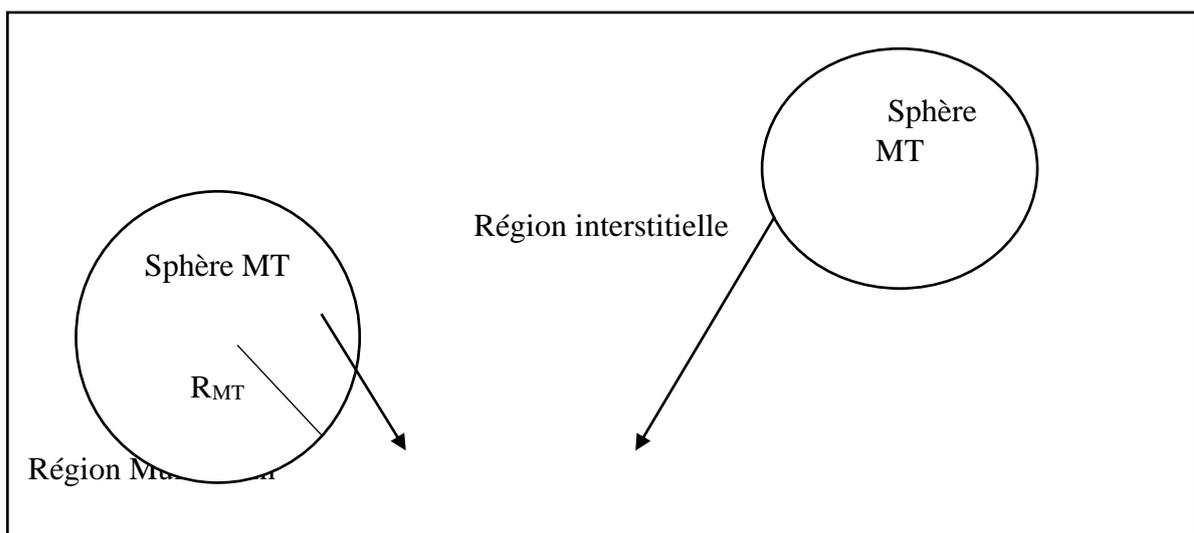
La méthode LAPW (linearized augmented plane wave) correspond à l'amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater (1937-1964) [17-18].

### II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW dans son article [18]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées APW comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Selon cette approximation la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ❖ Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayon  $R_{MT}$ .
- ❖ Une région interstitielle restante.

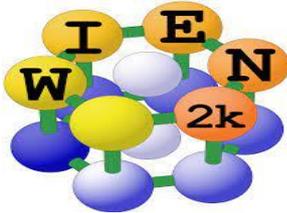
Au voisinage du rayon atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme 'Muffin-Tin' (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_{MT}$ . Entre les atomes, le potentiel et la fonction d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.2)



*Figure II. 2 : Potentiel Muffin-Tin « MT »*

Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères « Muffin-Tin » (MT) on utilise les ondes planes augmentées linéarisées.

### II.7 Wien2k



Historiquement, le code de simulation Wien2k était développé par Peter Blaha, Karlheinz Schwartz et Luiz [19] à l'institut de chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97) [11]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [20,21], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules [22]. Le package Wien2k est écrit en langage FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation LINUX.

Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des différents calculs des propriétés dans les corps solides, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents (fig.II.3). Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

#### ❖ L'initialisation :

- ◆ La création du fichier case-struct qui contient le paramètre du réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.
- ◆ **N-N** : c'est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin-tin.
- ◆ **LSTART** : Pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation
- ◆ **SGROUP** : Ce programme nous aide à déterminer le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structural « case. Struct-sgroup »
- ◆ **SYMMETRY** : Génération et vérification des opérations de symétrie spatiale.

- ◆ **KGEN** : Il génère une maille de point K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin, ce nombre de point K est écrit dans le fichier « Case. Klist »
- ◆ **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densité atomiques générées dans LSTART

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : Calcule le potentiel comme étant la somme du potentiel de coulomb  $V_c$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  à partir de la densité
- **LAPW1** : Trouve les bandes de valences, calcule les valeurs propres et les vecteurs propres
- **LAPW2** : Calcule la densité de charge de valence
- **LCORE** : Calcule les états du cœur
- **MIXER** : Effectue le mélange des densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

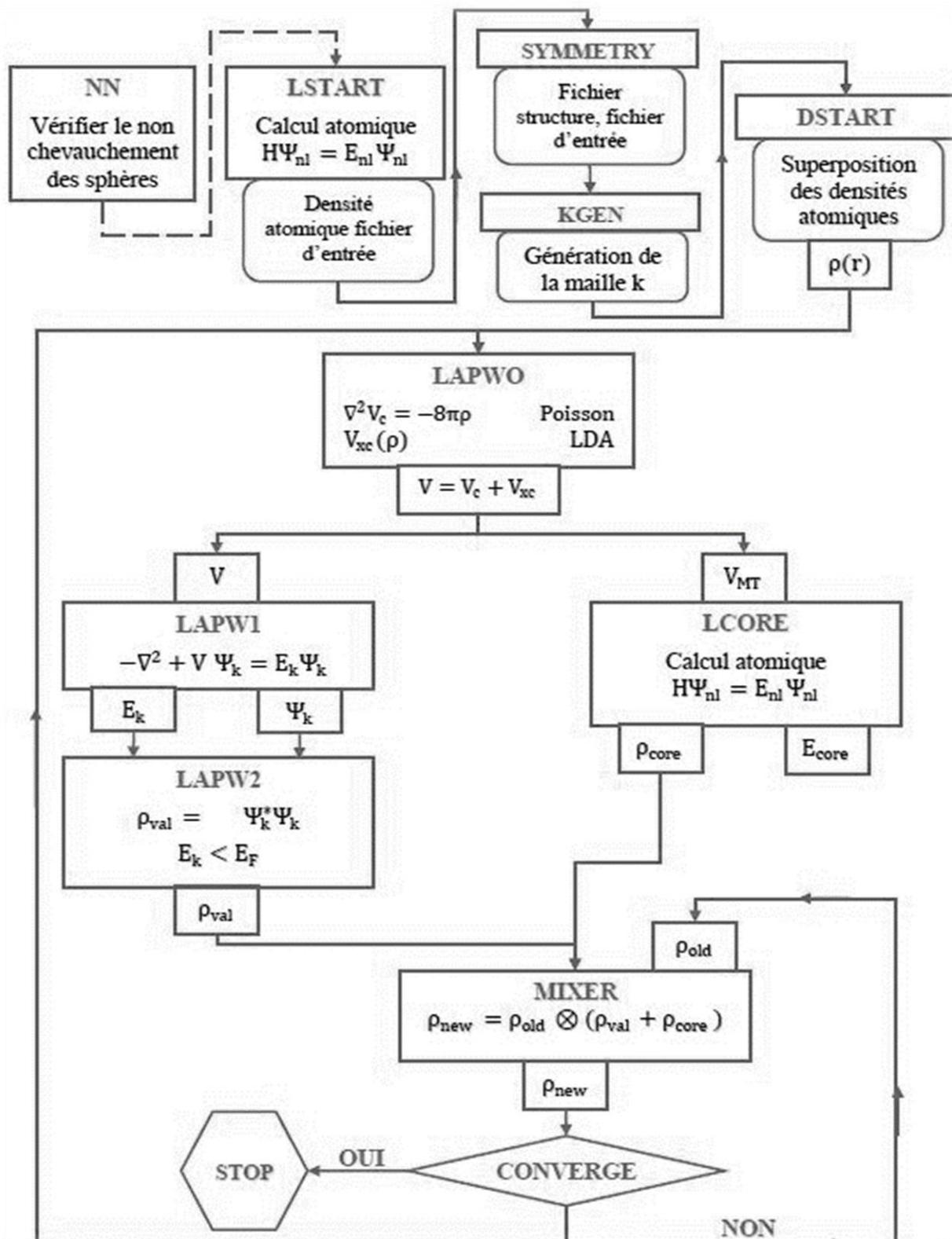


Figure II. 3 : Organisation des programmes dans Wien2k

### **Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul Wien2k. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximation pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peut contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de base d'onde.

Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sûr de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. C'est ce que nous constaterons au cours de prochain chapitre. Il reste maintenant d'appliquer ces approches sur une série de matériaux qui seront présentés dans la partie suivante.

## Références

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [2] E. Schrödinger. *phys. Rev.* 28. (1926).1049.
- [3] Karaouzenz Lotfi Ibrahim, *Étude ab initio des propriétés Physiques des Semi-conducteurs à base de Nitrure à Hétérointerfaces*, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2019.
- [4] Peter M. W. Gill, « *Density functional theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the self-consistent Field*, Université of Cambridge, UK, 1992
- [5] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87,457(1927).
- [6] A. Rouabhia, *Mémoire de magister, « Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe<sub>3</sub>MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn) »*, UST.Oran (2010).
- [7] P. Hohenberg et W. Kohn, *phys, Rev. B*, vol.163, p .864, (1964).
- [8] W. Kohn et L. Sham, *phys. Rev. A*, vol .140, p .1133, (1965).
- [9] Noudjoud Lebga, « *propriétés structurales, élastique et optiques de semiconducteurs à grand gap : les composes B-V, les alliages Zn<sub>x</sub> Cd<sub>1-x</sub> Se et ZnSe<sub>1-x</sub> Te<sub>x</sub>, le β-SiC* ». Thèse de doctorat, Université de Sétif (2011).
- [10] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 – Published 28 October 1996; Erratum *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997)
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, 1997.
- [12] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401-226404 (2009).
- [13] A. D. Becke, E. R. Johnson. *J. Chem. Phys*; 124; 221101-221104 (2006).
- [14] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz. *J. Phys. Condens. Mater* 19, 196208 (2007).
- [15] J. C. Slater, *Advences in Quantum Chemistry* 1,35 (1964).

[16] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)

[17] P. Blaha, K. Schwarz, Hyperf. Interact.52 ,153(1989).

[18] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett.75 ,3545(1995).

[19] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and, P. Blaha, Phys. Rev.B42,2051(1990).

[20] C. A. Coulson, L. B. Rede and D. Stocker, Proc. R. Soc. London 270, 352 (1962).

# Chapitre III :

## Résultats et discussions

### III.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales et électroniques des composés binaires BeTe, MgTe et leurs alliages  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$  dans la structure de zinc blende en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1], implémentée dans le code Wien2k [2]. Nous nous sommes d'abord intéressés au calcul de leurs propriétés structurales, à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compressibilité. Ensuite on a fait les calculs des propriétés électronique pour chaque composé.

### III.2. Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la DFT [3] est implémentée dans le code Wien2k [2]. Nous avons utilisé les deux approximations, à savoir l'approximation du Gradient Généralisé (PBEsol-GGA), l'approximation de la densité locale (LDA) pour obtenir les paramètres de maille. Afin d'améliorer la valeur du gap énergétique, en plus de l'approximation (PBEsol-GGA), l'approximation modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) a été également utilisée. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions, une région composée de sphère qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (*Muffin-tin sphères*) de rayon  $R_{\text{MT}}$ , et une région interstitielle (la région qui reste). La valeur du rayon *Muffin-tin*  $R_{\text{MT}}$  a été fixée à 1.4, 1.8, 2.3 a.u. pour **Be**, **Mg**, **Te** respectivement. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères *Muffin-tin* jusqu'à  $l=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un Cut off (rayon de coupure)  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}=7$  (ou  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $K_{\text{max}}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

### III.3. Résultats et discussions

#### III.3.1. Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous

Permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques). La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B_0'$ , au voisinage de l'équilibre

consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de *Murnaghan* [4-5] qui est donné par l'expression suivante :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} - 1 \right] + Cste \quad (III.1)$$

$B_0$  et  $V_0$  sont respectivement le module de compressibilité et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compressibilité  $B_0$  est déterminé par l'équation :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ .

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires **BeTe**, **MgTe** et leurs alliages **Be<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Te** avec différentes concentrations ( $x=0.25$  ;  $0.5$  ;  $0.75$ ), obtenues en utilisant deux approximations (PBE-sol-GGA, LDA), sont illustrées par la figure **(III.1)**, et leurs structures cristallines sont montrées par la figure **(III.2)**.

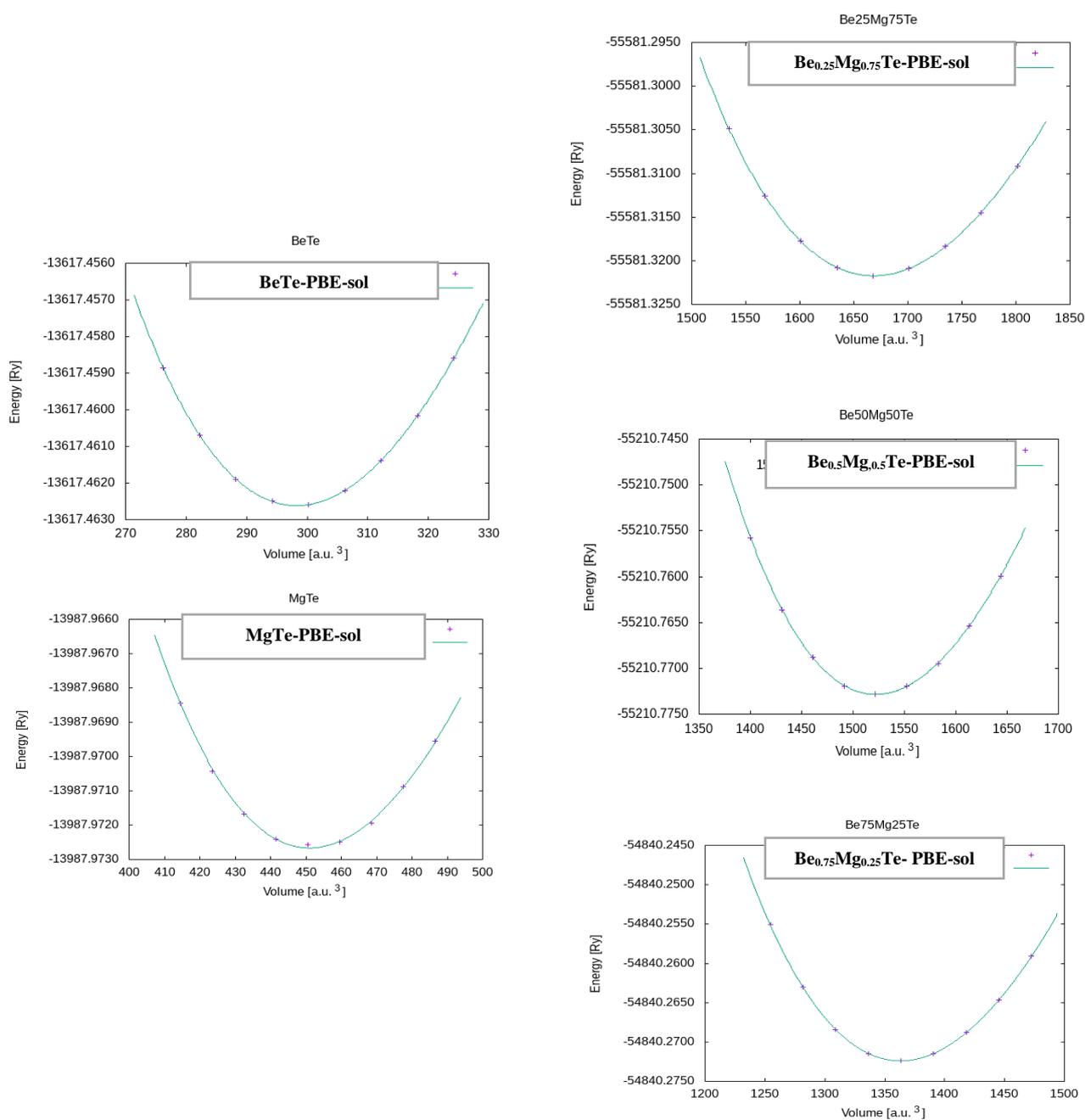


Figure III. 1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires et leurs alliages

Les résultats obtenus par les approximations PBEsol-GGA et LDA, des grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont rassemblés dans les tableaux (III.1), (III.2). Nous avons ainsi inclus dans les tableaux les résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes pour faciliter la comparaison. Nous trouvons que ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par les autres auteurs. Nous remarquons clairement que l'insertion ou le dopage de BeTe par l'atome Mg augmente le paramètre du réseau et diminue le module de compressibilité.

<b>Paramètre du réseau <math>a_0</math>(Å°)</b>							
<b>X</b>	<b>Be<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Te</b>	<b>Nos calculs</b>		<b>Exp</b>		<b>Autre calculs</b>	
		<b>PBEsol-GGA</b>	<b>LDA</b>				
<b>0</b>	<b>MgTe</b>	6.4401	6.3678	6.418 <sup>a</sup>	6.358 <sup>b</sup>	6.40 <sup>d</sup>	6.50 <sup>e</sup>
<b>0.25</b>	<b>Be<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>Te</b>	6.2739	6.2097				
<b>0.5</b>	<b>Be<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Te</b>	6.0850	6.025				
<b>0.75</b>	<b>Be<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Te</b>	5.8653	5.8110				
<b>1</b>	<b>BeTe</b>	5.6106	5.5604	5.617 <sup>c</sup>		5.66 <sup>f</sup>	5.64 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> Réf [6], <sup>b</sup> Réf[7], <sup>c</sup> Réf[8], <sup>d</sup> Réf[9], <sup>e</sup> Réf[10], <sup>f</sup> Réf[11], <sup>g</sup> Réf[12]

**Tableau III. 1 :** Paramètre du réseau  $a_0$  calculé en utilisant les approximations PBEsol-GGA, LDA pour l'alliage **Be<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Te**.

### Module de compressibilité $B$ (GPa)

X	$\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$	Nos calculs		Exp	Autre calculs	
		PBEsol-GGA	LDA			
0	MgTe	36.5408	38.864		38 <sup>b</sup>	34.1 <sup>c</sup>
0.25	$\text{Be}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Te}$	39.8124	42.4360			
0.5	$\text{Be}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$	44.5970	47.6369			
0.75	$\text{Be}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Te}$	51.0112	54.2084			
1	BeTe	59.8092	63.4118	66.8 <sup>a</sup>	57.66 <sup>d</sup>	60.87 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Réf [7], <sup>b</sup> Réf [9], <sup>c</sup> Réf [10], <sup>d</sup> Réf [11], <sup>e</sup> Réf [12]

**Tableau III. 2 :** Module de compressibilité  $B$  calculé en utilisant les approximations PBEsol-GGA, LDA pour l'alliage  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ .

### III.3.2 Propriétés électroniques :

La connaissance de la structure de bandes d'un semi-conducteur est essentielle pour l'étude des transition optique et photoémissions ainsi la réalisation des dispositifs en optoélectronique. Un des points importants de la structure de bandes est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction dite 'gap du matériau'. Lorsque les deux extrema sont situés au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$ , on dit que le semi-conducteur est à gap direct, au contraire, lorsque ces deux minima sont situés en des points différents de l'espace des  $k$ , le semi-conducteur est à gap indirect.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au calcul des structures de bandes de nos composés  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$  avec ( $x=0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$ ), afin de déterminer leurs gaps énergétiques. Les structures de bandes ont été calculées avec le paramètre cristallin optimisé introduit dans nos calculs des propriétés structurales, en utilisant les deux approximations PBEsol-GGA et mBJ, présentés sur la Figure (III.2). On peut également remarquer à travers les courbes que le composé binaire  $\text{BeTe}$  possède un gap indirect dans la direction ( $\Gamma$ -X), tandis que l'autre composé binaire  $\text{MgTe}$  est un gap direct, une chose aussi trouvée par J.O. Akinlami dans son article [14], et les composés ternaires  $\text{Be}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Te}$ ,  $\text{Be}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$  et  $\text{Be}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Te}$ , présentent des gaps directs au point  $\Gamma$ .

Les résultats numériques obtenus pour les gaps énergétiques sont montrés avec des résultats rapportés par d'autres auteurs dans le tableau (III.3). Nous observons également que les largeurs des bandes interdites calculées par mBJ sont plus proches des résultats expérimentaux, et sont plus grandes. À notre connaissance aucun résultat expérimental et théorique concernant ces alliages ternaires n'est disponible dans la littérature.

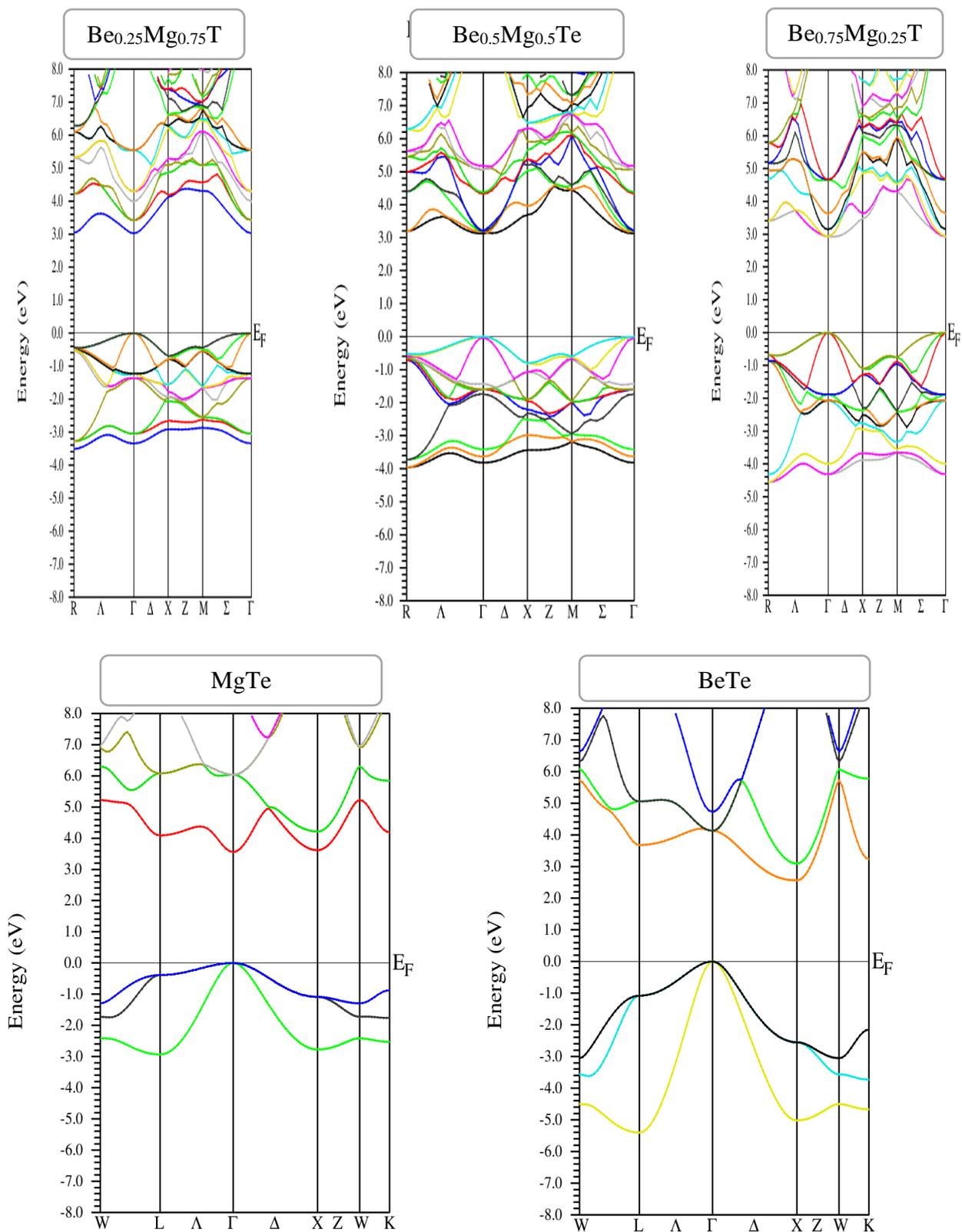


Figure III. 2 : Structures de bandes de l'alliage  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$  en utilisant l'approximation  $m\text{BJ}$

X	$\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$		Nos calculs		Autre calculs	Exp
			PBEsol-GGA	mBJ		
0	MgTe	$\Gamma - \Gamma$	2.3505	3.5589	2.31 <sup>a</sup> 3.358 <sup>b</sup>	3.50 <sup>e</sup>
		$\Gamma - X$	2.7177	3.6176		
0.25	$\text{Be}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Te}$	$\Gamma - \Gamma$	2.2194	3.0200		
		$\Gamma - X$	3.3655	4.1243		
0.5	$\text{Be}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Te}$	$\Gamma - \Gamma$	2.3987	3.1970		
		$\Gamma - X$	4.2557	5.0226		
0.75	$\text{Be}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Te}$	$\Gamma - \Gamma$	2.1790	2.9325		
		$\Gamma - X$	2.8282	3.4750		
1	BeTe	$\Gamma - \Gamma$	3.6068	4.1274	4.2 <sup>c</sup> 3.28 <sup>d</sup>	4.53 <sup>f</sup> 2.7 <sup>g</sup>
		$\Gamma - X$	1.8387	2.5642	2.60 <sup>c</sup> 1.6 <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> Réf [13], <sup>b</sup> Réf[14], <sup>c</sup> Réf[15], <sup>d</sup> Réf[16], <sup>e</sup> Réf[17], <sup>f</sup> Réf[18], <sup>g</sup> Réf[19]

**Tableau III. 3** : Valeurs du gap d'énergie par les méthodes PBEsol-GGA, mBJ pour l'alliage  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ .

### III.3.3 Densité d'états électronique :

La densité d'états comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative. Nous avons analysé la contribution des anions et cations à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s, p et d.

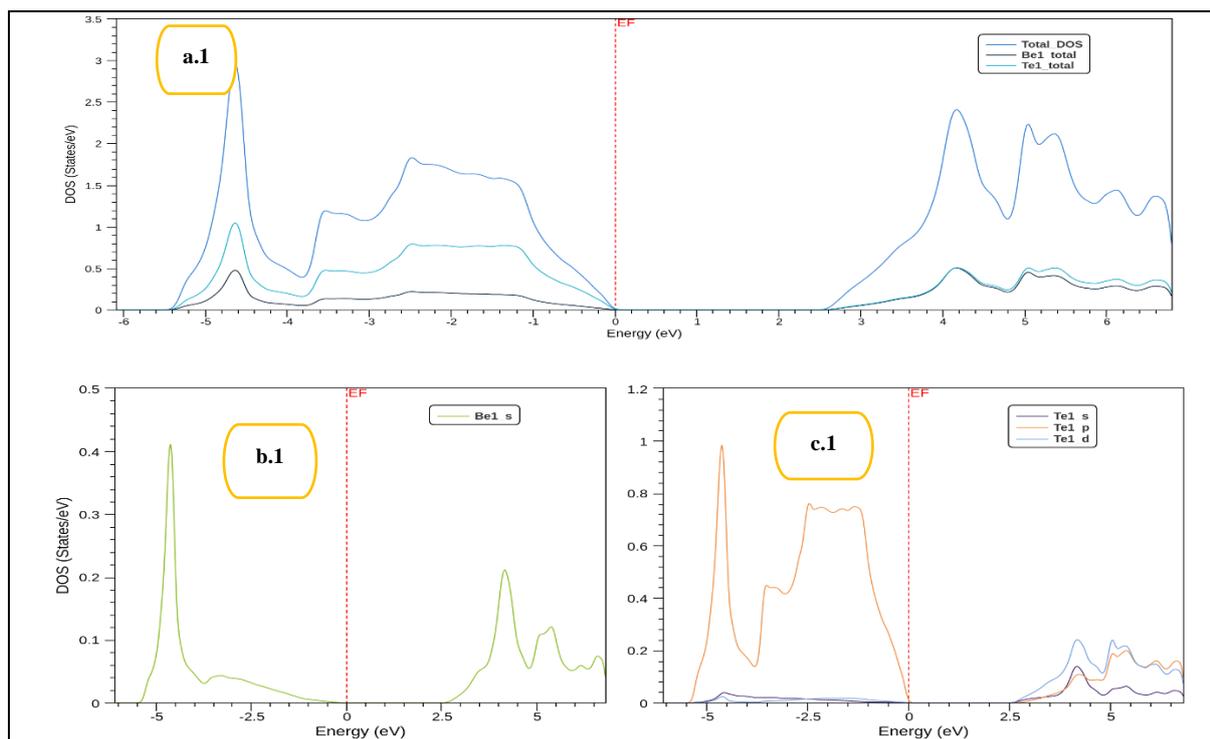


Figure III. 3 : Densité électronique totale (a.1), partielle de l'atome Be (b.1) et l'atome Te (c.1) pour le composé BeTe

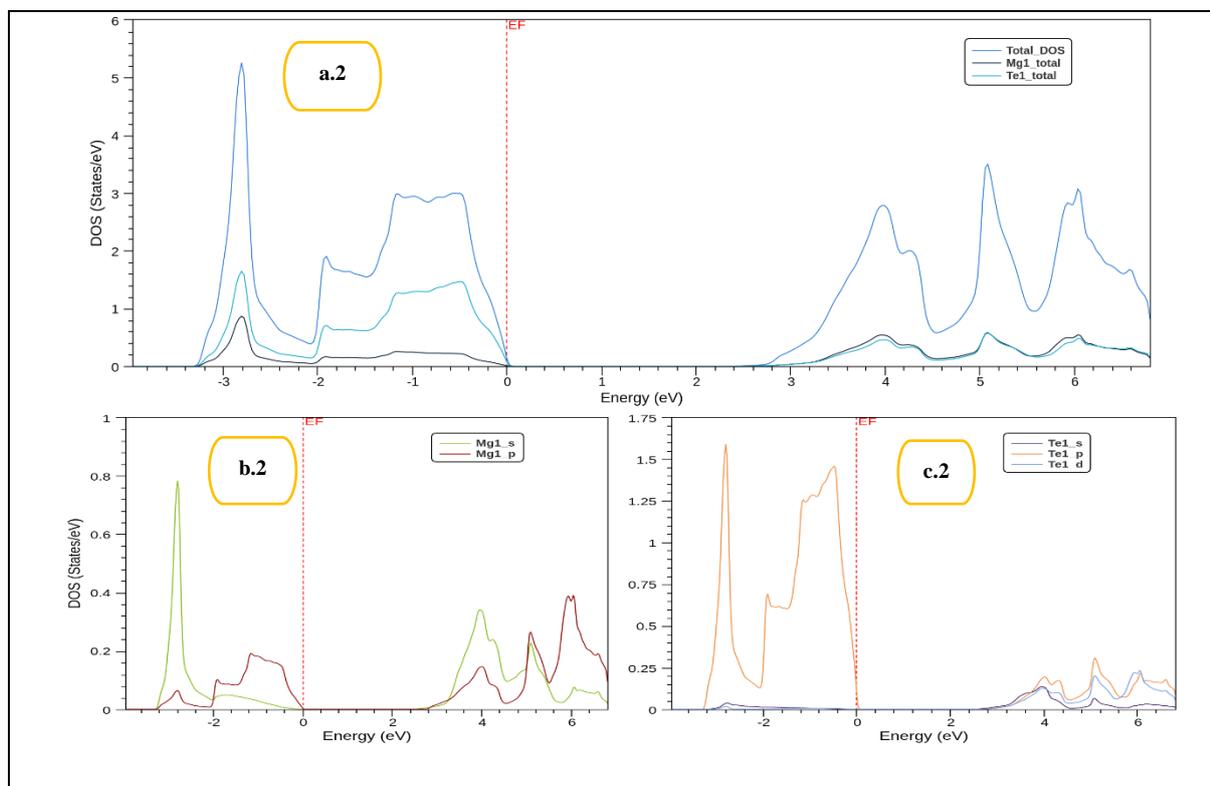
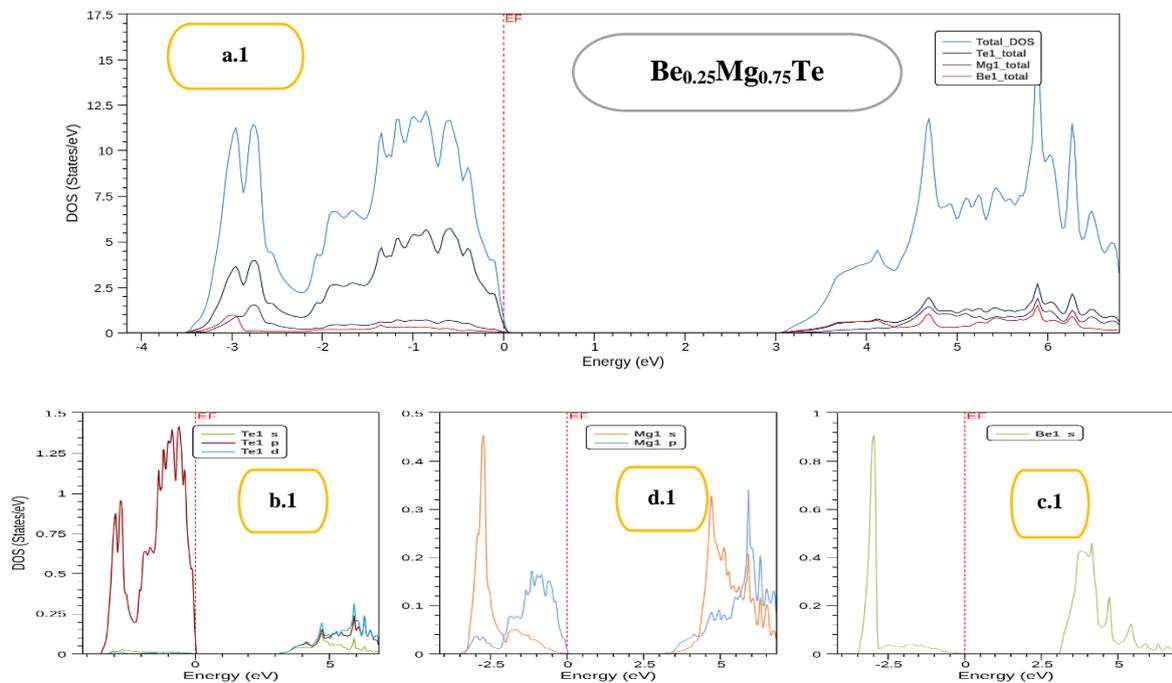
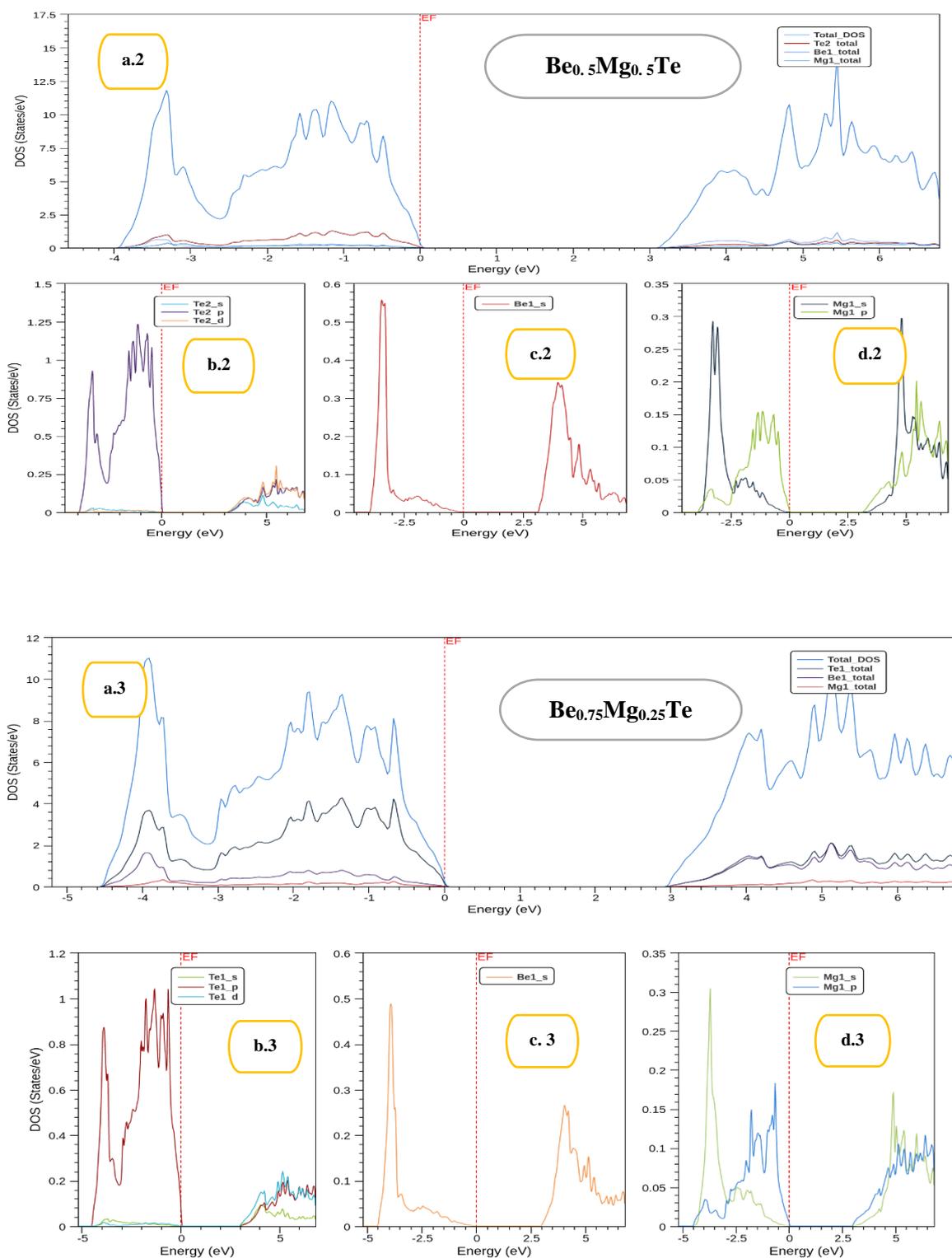


Figure III. 4 : Densité d'états électroniques totale (a.2), partielle de l'atome Mg (b.2) et de l'atome Te (c.2) pour le composé MgTe

Dans les figures III. 3, III. 4, sont présentées les différentes contributions à la densité d'états totale des composés BeTe et MgTe respectivement. Nous avons observé deux régions : la première est située dans la bande de valence (BV) au-dessous du niveau de Fermi entre -5.5 et 0.0 eV et elle est prédominée par le caractère **P** de l'anion (Te : 5p), voir figure (c.1, c.2). On recense également dans ces mêmes bandes une faible participation d'orbitale **S** de cation Mg et Be figure (b.1, b.2). La deuxième région, observée dans la bande de conduction (BC) au-dessus du niveau de Fermi, est essentiellement d'orbitale **P** de cation Mg avec une faible participation des états 4**d**, 5**P** de Te et une faible contribution des états 2**S** de Be.





**Figure III. 5 :** Densités d'états électroniques totale(a), partielle de l'atome Te (b), de l'atome Be (c) et de l'atome Mg (d) pour l'alliage  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$

Nous pouvons voir deux régions sur les figures (a.1, a.2, a.3) la première est située dans la bande de valence (BV) au-dessous du niveau de Fermi de -5 à 0.0 eV et elle est prédominée par l'orbitale **P** de Te (**5P**) figures (b.1, b.2, b.3) et une faible participation des états Mg : **2P,3S** (figures d.1, d.2, d.3) et Be : **2S** (figures c.1, c.2, c.3). La deuxième région observée dans la bande de conduction (BC), résulte de la contribution de divers états Te : **4d**, Te : **5P**, Mg : **2P**, Mg : **3S** et Be : **2S**.

---

### Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B42. 3060.(1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for calculating crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008)
- [3] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K. U. Leuven ([http://www.Wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.Wien2k.at/reg_user/textbooks)), (2002)
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [5] S. G. Lee and K. J. Chang, Phys. (1995) Rev. B 52, 1918.
- [6] Murnaghan F. D. The Compressibility of Media under Pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1944. 30, No. P. 244-247.
- [7] Hartmann J.M, Cibert J, Kany F. et al. CdTe/MgTe heterostructures: Growth by atomic layer epitaxy and determination of MgTe parameters. J. Appl. Phys. 1996. 80, No 11. P. 6257-6265.
- [8] H. Luo, K. Ghandehair, R. G. Geene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo, Phys. Rev. B 52, (1995) 7058.
- [9] Zhang X. Shi G. Li Z. Lattice dynamics study of magnesium chalcogenides. Commun. Theor. Phys. 2012. 57.P. 295-300.
- [10] Gokhan G. Durandurdu M. Gulsern O. First principles study of structural phase stability of wide-gap semiconductors MgTe, MgS and MgSe. Comput. Mater. Sci. 2009. 47, No 2. P. 593-598.
- [11] C. M. I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39(2004) 5.
- [12] G. P. Srivastava, H. M. Tutuncu, N. Gunham, Phy. Rev. B 70 (2004) 85206.
- [13] Guo L, Hu G. Feng W. J. Zhang S. T. Structural, elastic, electronic and optical properties of Zinc-Blende MTe(M=Zn/Mg). Acta Physico-Chimica sinica. 2013. 29. No 5. P. 929-936.
- [14] J.O.Akinlami, M.O. Omeike and A. J. Akindiilete. Electronic, structural and paramagnetic properties of magnesium telluride. University of Agriculture, Abeokuta, Nigeria. SPQEO, 2019. V. 22, N 1. P. 5-10.

- [15] I. Khan ; I. Ahmed; D. Zhang; H. A Rahnamaye. Aliabad and S.J Asadabad. Journal of physics and chemistry of solides, 74:181-188, 2013.
- [16] A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 62:2466, 2000.
- [17] Parker S. G, Reiberg A. R, Pinnel J. E. Holton W. C. Preparation and propereties of  $Mg_xZn_{1-x}Te$ . J. Electrochem. Soc? 1971. 118, Issue 6. P. 979.
- [18] M. Nagelstraber; H. Droge; H. P. Steinruck; F. Fischer; T. Litz; A. Waag; G. Landwehr; A. Fleszar and W. Hanke. Phys. Rev. B, 58: 0394, 1998
- [19] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, and R. J. Poff, J. Phys. (1972) Chem. Solids 33, 501.

# Conclusion générale

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier les propriétés structurales, électroniques des alliages ternaires  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ .

La simulation numérique de compressibilité des composés binaires  $\text{BeTe}$  et  $\text{MgTe}$  a montré que les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux mesurés par l'expérience ou calculés par d'autres méthodes théoriques, mais pour leurs alliages  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$  les résultats calculés sont indisponibles dans la littérature.

D'autre part, l'étude des propriétés électroniques des alliages  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$  a confirmé un gap indirect pour le composé binaire  $\text{BeTe}$  et un gap direct pour le composé binaire  $\text{MgTe}$  et leurs ternaires.

Nous avons également étudié les densités d'états totales et partielles (DOS) de l'alliage ternaire  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$  et nous avons pu distinguer le type d'atome et l'orbitale qui se forment entre les différents éléments de chaque composé.

Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur les propriétés étudiées de ce composé. Alors en raison de l'absence de données expérimentales concernant cet alliage, ce travail sera certainement une contribution importante à littérature.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des onde planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) des alliages ternaires  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$  dans la phase zinc blende, pour des concentrations  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  et 1. Afin de calculer les propriétés structurales, nous avons employé les deux approximations, notamment la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (PBE-sol\_GGA) d'une part et d'autre part, pour calculer les propriétés électroniques en plus de l'approximation (PBE-sol\_GGA), on a utilisé l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ).

Ce travail constitue une étude théorique sur ces alliages ternaires dont les résultats seront bien confirmés une fois l'étude expérimentale soit faite sur ces mêmes alliages.

**Mot clés : DFT, LDA, GGA, FP-LAPW, WIEN2K.**

## Abstract

In this work, we were studied the structural and electronic properties of ternary alloys  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$  in the framework of density function theory (DFT), using the full potential and linearized augmented plan wave (FP-LAPW) method in the zinc blende phase, for the concentrations  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and 1. In order to calculate the structural properties, we have used two approximations, the local density (LDA) and the generalized gradient (PBE-sol\_GGA) for treating the exchange and correlation potential  $V_{xc}$ . On the other hand, to calculate the electronic properties, in addition to the (PBE-sol\_GGA) approximations, the modified potential approximation of Becke and Johnson (mBJ) were employed.

This work is a theoretical study on ternary alloys and still awaits experimental confirmations.

**Key words: DFT, LDA, GGA, FP-LAPW, WIEN2K.**

## ملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة نظرية للخصائص البنيوية والالكترونية في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT) وذلك باستعمال مقارنة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) للخليط الثلاثي  $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ ، حيث التراكيز هي  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  و 1. لدراسة الخصائص البنيوية تم استخدام مقارنة الكثافة المحلية (LDA) ومقارنة (PBE-sol\_GGA) وذلك لحساب كمون الترابط والتبادل  $V_{xc}$ ، لدراسة الخصائص الالكترونية، بالإضافة الى مقارنة (PBE-sol\_GGA) قمنا باستخدام مقارنة معدلة (mBJ) : Becke, Johnson المقترحة حديثاً. هذا البحث النظري الكمي على الخلائط الثلاثية لا يزال ينتظر التأكيدات التجريبية.

**الكلمات الأساسية: WIEN2K، LDA، GGA، FP-LAPW، DFT**