

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

Pour obtenir le diplôme de
Master II

Filière Physique
Spécialité : physique des Matériaux

Etudiant (e): Mme KHOUIDMI Halima
Date de Soutenance : 15 /07/2021 à.09h (Amphi A)

Thème :

Etude Théorique des propriétés structurale et
électroniques des alliages $Be_xMg_{1-x}Se$

Devant le jury :

Mr. Ammari Abdelkader

MCB

Président

Mr. Khelil Mohamed

MAA

Examinateur

Mr. Hadji kouider

MCA

Encadrant

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2020/2021

Remerciements

Je remercie tout d'abord DIEU le tout
puissant de m'avoir donné la force, la
volonté et le courage de mettre en lumière
ce modeste travail.

Je remercie aussi mon encadreur pour la qualité
de son encadrement et ses précieuses
orientations.

Comme je remercie mes enseignants du cycle primaire
jusqu'à l'université pour leurs enseignements, tous les
professeurs du département des sciences de la matière

A mes amis

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de
loin, je dédie ce modeste travail.

Sommaire

REMERCIEMENT

DEDICACE

NOMENCLATURE.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX.

Introduction Générale	1
<u>Chapitre I: Synthèse bibliographique Sur des matériaux étudiés</u>	
Introduction.....	3
I.1 Différents types de Semi conducteurs	4
I.1.1 Semi conducteur intrinsèque	5
I.1.2 Semi conducteur extrinsèque	5
I.2 Propriétés Electroniques et optique.....	6
I.2.1 Les chalcogénures de béryllium.....	7
I.2.2 Définition des semi-conducteurs binaires.....	7
I.3 Propriétés physiques	8
I.3.1 Configuration électronique des composés.	8
I.3.2 Semi conducteurs II-VI	9
I.3.2.1 Structure Cristalline	9
I.3.2.2 Structure zinc blende.....	10
I.3.2.3 Structure Rocksalt	10
I.3.2.4 Structure Wurtzite	11
I.4 Première zone de Brillouin	12
Conclusion.....	12
Références.....	13
<u>Chapitre II: Fondements de la théorie DFT</u>	
II.1 Introduction.....	14
II.2 Equation de Schrödinger.....	14
II.2.1 Hamiltonien Exacte du Cristal.....	15
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	16

II.2.3	Approximation de Hartree.....	17
II.2.4	Approximation de Hartree–Fock.....	18
II.3	La théorie de la fonction de la densité (DFT)	19
II.3.1	Théorème de Hohenberg et Kohn.....	20
II.3.2	Théorème de Kohn –Shan	20
II.3.3	Fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.....	21
II.3.3.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	22
II.3.3.2	L'approximation de Gradient Généralisé (GGA)	23
II.4	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	24
II.5	Code de calculs Wien2k	25
	Conclusion.....	27
	Références.....	28

Chapitre III: Résultats et discussions

	Introduction.....	29
	Partie I : Propriétés Structurales et Electroniques des binaires	31
III.I.1	Propriétés Structurales	31
III.I.2	Propriétés Electroniques.....	35
III.I.2.1	Structure de bandes d'énergies.....	35
III.I.2.2	Densité d'état.....	39
III.I.2.2.1	Densité d'état du BeSe.....	39
III.I.2.2.2	Densité d'état du MgSe.....	41
	Partie II : Propriétés structurales et électroniques des ternaires	43
III.II.1	Propriétés Structurales des ternaires $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$	43
III.II.2	Propriétés électroniques des ternaires cubiques $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$	47
III.II.2.1	Structures des bandes.....	47
III.II.3	Densité d'état des ternaires	49
	Références.....	53
	Conclusion générale.....	54

NOMENCLATURE

E	Energie totale du système [eV]
Ψ	Fonction d'onde (fonction propre)
H	Hamiltonien
T_e	Energie cinétique des électrons [eV]
T_n	Energie cinétique des noyaux [eV]
V_{n-n}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux [eV]
V_{n-e}	Energie potentielle d'attraction noyaux _ électrons [e V]
V_{e-e}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons [eV]
E	charge de l'électron [coulomb]
Z	la charge nucléaire
m_e	la masse de l'électron [Kg]
M	la masse du noyau [Kg]
$VH(r)$	le potentiel de Hartree [eV]
ϵ_0	la constante diélectrique du vide
$\rho(r)$	la densité électronique
[ρ]	la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée
$EH_{Hartree}$	énergie de Hartree [eV]
T_s	le terme cinétique d'un système fictif d'électrons
H	constante de Planck (6.62X10-34 [J/s])
V_{xc}	le potentiel d'échange et corrélation
V_d	le potentiel de l'interaction directe
ρ_{fond}	la densité électronique de l'état fondamental

$V_{eff}(r)$	p o t e n t i e l effectif
$h(\rho)$	l 'é énergie d'échange [eV]
ϵ_{xc}	évalué à partir de calculs précis (Monte Carlo quantique)
ϵ_c	L'énergie de corrélation [eV]
ϵ_x	l'énergie d'échange [eV]
$E[\rho]$	exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique ρ
(K,r)	les fonctions de base
E_F	Niveau de Fermi [e V]
ρ_{out}	Construite
ρ_{in}	densité recharge
E_g	Gap ou largeur de la Bande Interdite [e V]

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
I.1	Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande d'énergie.	4
I.2	Semi- conducteur extrinsèque de type n et p	5
I.3	a) Gap directe b) Gap indirecte	6
I.4	Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.	10
I.5	Structure Rocksalt	10
I-6	Structure Wurtzite	11
I.7	Zone de Brillouin de la structure zinc-blende	12
II.1	La résolution par Born-Oppenheimer	17
II.2	Méthode de champ auto- cohérent (SCF self consistent filed)	18
II.3	représentation schématique du cycle auto cohérent dans le cadre de la DFT	21
II.4	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»	24
II.5	<i>Organisation des programmes dans Wien2K.</i>	26
III.I	Illustration de la structure cubique Zinc blende	30
III.I.1	Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du volume $V(\text{Å}^3)$ dans la phase Zinc blende de BeSe	32
III.I.2	Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du volume $V(\text{Å}^3)$ dans la phase Zinc blende de MgSe	33
III.I.4	La structure de bande dans la phase zinc blende du BeSe Calculée par LDAA et GGA_MBJ	36
III.I.5	La structure de bande dans la phase zinc blende du MgSe calculée par LDAA et GGA_MBJ	38
III.I.6	Densité d'état totale et partielle dans la phase Zincblende du BeSe,	40
III.I.8	densité totale et partiel du MgSe	42

III.II.1	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages ternaires $\text{Be}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$, $\text{Be}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Se}$, $\text{Be}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$ avec l'approximation LDA et PBE-GGA	44
III.II.2	variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ en utilisant l'approximation LDA et PBE-GGA	46
III.II.3	la variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ en utilisant l'approximation LDA et PBE-GGA	46
III.II.4	La structure de bande dans la phase zinc blende de l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ calculée par LDA et mBJ	48
III.II.5	Densité d'états totale des ternaires calculé par LDA et mBJ	50

La liste des tableaux

I.1	Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.	8
I.2	La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.	8
I.3	Paramètre de maille des composés étudiés	9
III.I.1	Calcul de paramètre $a^0(\text{Å})$ de maille, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée par rapport à l a pression $B'(\text{GPa})$ dans la phase Zincblende de BeSe	34
III.I.2	Calcul de paramètre $a^0(\text{Å})$ de maille, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée par rapport à l a pression B' dans la phase Zinc blende de MgSe	34
III.I.3	Calcul d'énergie du gap direct (eV) , indirect et la largeur de la bande de valence dans la phase Zinc blende du binaire BeSe	36
III.I.4	Calcul d'énergie du gap direct (eV) , indirect et la largeur de la bande de valence dans la phase Zinc blende du binaire MgSe	37
III.II.1	Paramètre du réseau $a(\text{Å}^0)$ et module de la compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée B' calculés par les méthodes LDA et BPE-GGA compares à d'autre données expérimentales et théoriques de l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$	45
III.II.2	Calcul d'énergie du gap direct (eV), indirect et la largeur de la bande de valence dans la phase Zinc blende du ternaire $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$	49

Introduction générale

Introduction Générale

La science des matériaux joue un rôle très important dans les développements technologiques et ce rôle ne cesse de progresser dans beaucoup de domaines.

Dans le domaine de la physique de l'état solide, les semi-conducteurs sont souvent les plus utilisés dans la technologie de pointe et sont les plus étudiés et en particulier par voie de simulation grâce au progrès technologique des outils informatiques. Davantage les alliages semi-conducteurs ont été la partie pertinente dans la réalisation de tous les dispositifs optoélectroniques.

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs II-VI de type AX (A = Be, Mg, Ca, Ba, X = O, S, Se, Te), généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux, ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux.

Le progrès et le développement des systèmes de simulation numériques ont permis à rendre la prédiction des propriétés de ce type de matériaux est accessible malgré leurs complexités. Les méthodes de premier principe dites ab-initio est un outil très puissant pour la simulation comparativement aux méthodes empiriques et semi empiriques. L'avantage de ces méthodes réside dans le fait qu'elles ne tiennent compte d'aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés.

Notre travail fait l'objet des calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une théorie exacte. Cependant, elle ne peut être appliquée qu'à travers des approximations indispensables plutôt justifiées pour l'évaluation du potentiel d'échange-corrélation selon les cas traités.

Les semi-conducteurs binaires composés des éléments du groupe II tel que (Be, Mg) et VI (Se) ont un large gap, cristallisent dans la structure zinc-blende. Ces composés ont un impact technologique dans différentes applications en optoélectroniques et sont capable de fonctionner à température élevée.

Introduction Générale

Les alliages ternaires **Be_xMg_{1-x}Se** sont des semi-conducteurs formés par les éléments du groupe II et VI respectivement dont le but est de remplacer un atome d'un semi-conducteur binaire par un autre avec une certaine concentration afin de répondre aux besoins technologiques bien précis.

En conséquence, l'objectif visé par notre mémoire une étude théorique des propriétés électroniques et structurales des alliages Be_xMg_{1-x}Se. Les composés BeSe et MgSe sont potentiellement favorables pour les applications technologiques photovoltaïques. Ces matériaux sont importants pour les diodes laser bleu-vert et les diodes électroluminescentes

Ce manuscrit est scindé sur trois chapitres. Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée sur les semi conducteurs où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et les propriétés physiques étudiés. Le second chapitre est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats d'études des alliages (BeSe, MgSe) et ternaires **Be_xMg_{1-x}Se** sont traités au troisième chapitre. Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes,

Chapitre I

Synthèse bibliographique des matériaux étudiés

Introduction :

Un matériau désigne toute matière utilisée pour réaliser un objet au sens large et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisant chaque jour [1-2].

Les matériaux semi-conducteur sont important puisque la configuration de certains électrons dans un atome est le facteur clé qui détermine a quel point un matériau donné conduire le courant électrique et par leurs propriétés électriques; les matériaux peuvent être classés en trois groupes : les isolants, les semis conducteurs et les conducteurs. La présence d'électrons libres dans la couche périphérique (densité $n = 10^{22}$ a 10^{23} e/cm^3) est à l'origine de la conductivité électrique. A température ambiante la résistivité ρ des conducteurs est très faible ($\rho < 10^5 \Omega.cm$).

Les semi conducteurs désignent les matériaux capables de conduire du courant électrique dans certaines conditions, ou ils ont des propriétés physiques entre les métaux et les isolants. Les familles des semi-conducteurs sont très nombreux domaine de physique des solides caractérisés par leur conductivité intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega.cm^{-1}$) et les isolants ($\sim 10^{-22}$ $\sim 10^{-14} \Omega.cm^{-1}$), la conductivité étant thermique activée au plan des application puisqu'elle va des éléments IV (Se, Ge) aux composes III-V (Al As , Ga As , Al Sb , Mg S , Mg Te ...), II-V (Zn Te , Cd Te , Zn Se , Zn S ...)

Les comportements électriques des semi conducteurs sont généralement modélise en physique de l'état solide, à l'aide de la théorie des bandes d'énergie, selon celle-ci, un matériau semi conducteur possède une bande interdite suffisante petite pour que les électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction a ses bornes, un faible courant électrique apparait provoqué à la fois par le déplacement des électrons et par celui des trous qu'ils laissent dans la bande de valence.

La conductivité électrique dans les semi conducteur contrôlée par dopage en introduisant une petite quantité d'impureté dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit. Des semi conducteurs dopés différemment peuvent

être mis en contact afin de créer des jonctions permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble; cette propriété est à la base du fonctionnement des composants de l'électronique moderne, d'iode de transition...

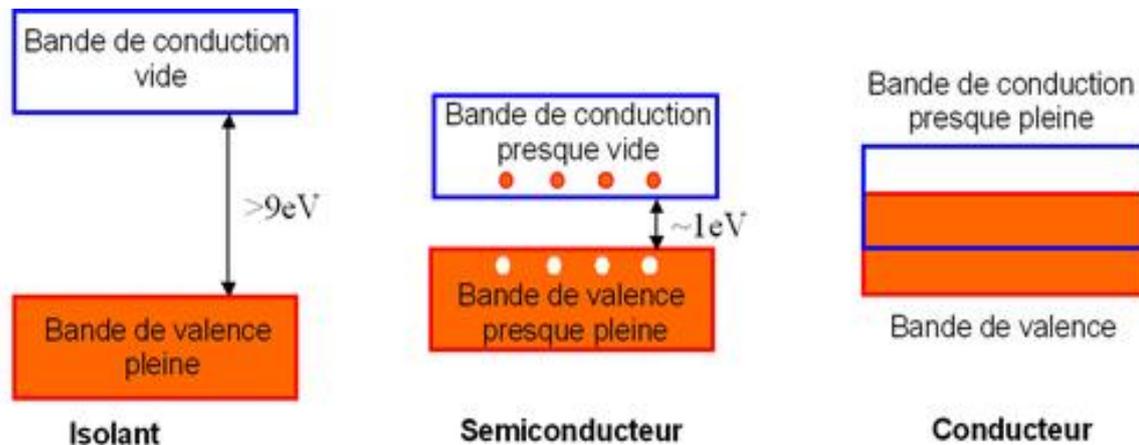


Figure (I.1) : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant le cas la position respective de la bande de valence et de la bande de conduction.

I.2 Différents types de semi conducteurs:

I.1.1 Semi conducteur intrinsèque:

Un semi conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous, le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi conducteur).

I.1.2 Semi-conducteur extrinsèque :

Un semi-conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi-conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi-conducteurs:

- un semi-conducteur de type n: Considérons par exemple les semi-conducteurs tétravalents tels que *Si* ou *Ge*. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Il prend la place d'un atome

du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est dit de type n.

- un semi-conducteur de type p : Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore, aluminium ou galium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

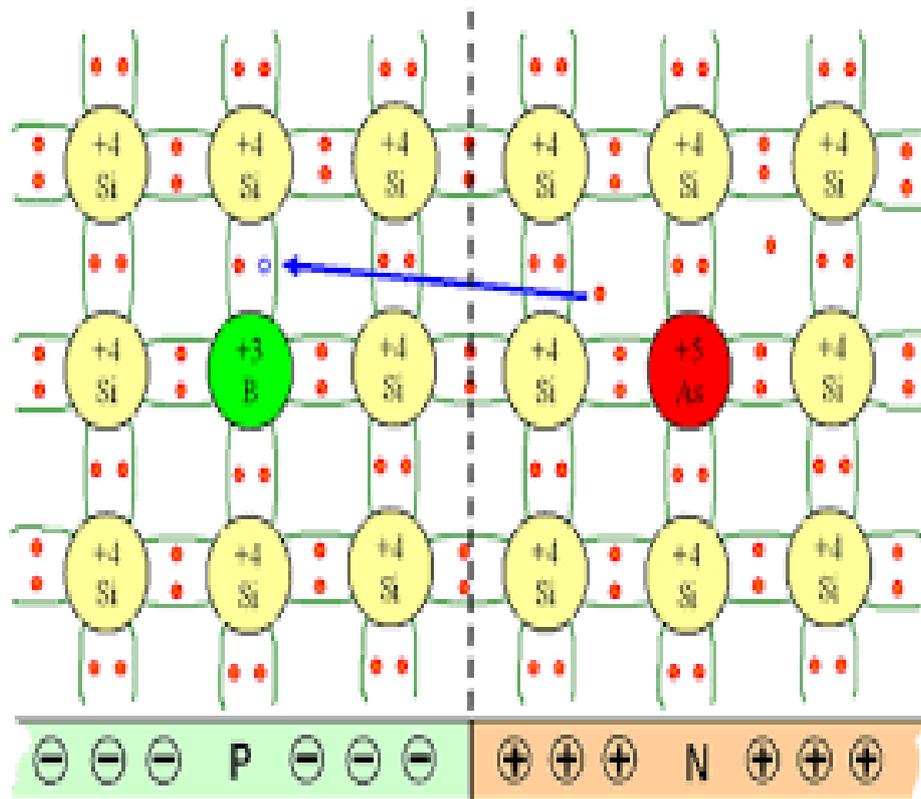


Figure I.2 : Semi- conducteur extrinsèque de type n et p

I.2 Propriétés électroniques :

Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un

vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

Les chalcogénures de base de béryllium appartiennent à la famille de II –VI, ces composés se caractérisent par une bande interdite de nature indirecte

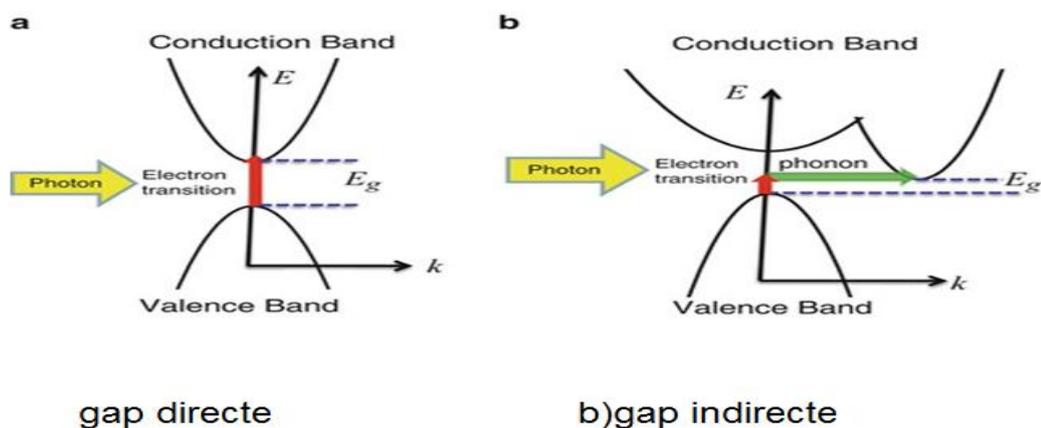


Figure I.3: a) Gap directe et b) Gap indirecte

I.2.1 Les chalcogénures de béryllium :

Les chalcogénures de béryllium BeX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sont des composés II-VI qui ont été très peu étudiés à cause de la forte toxicité du Be et des difficultés à les synthétiser. Le béryllium est un métal gris et léger. Il est utilisé en faible quantité dans les alliages auxquels il confère dureté et résistance mécanique grâce au caractère covalent de la liaison Be-chalcogène, récemment établie par C. Varié. Bien que les exemples d'application de semi-conducteurs à base de Be ; tel que ZnBeS ; dans les dispositifs optoélectroniques se multiplient, relativement peu d'informations sont à ce jour disponibles sur ses propriétés physiques. Bien entendu l'attention s'est en priorité porté sur les propriétés électroniques et structurales du système. En particulier un comportement électronique remarquable est attendu pour l'alliage au niveau des propriétés électroniques puisque MgSe est à gap direct et BeSe à gap indirect

I.2.2 Définition des semi-conducteurs binaires :

Les semi-conducteurs binaires sont composés de deux atomes dont la somme d'électrons de valence des deux atomes égale à huit. Les semi-conducteurs les plus courants sont les semi-conducteurs composés d'éléments des colonnes **III-V** et **II-VI** du tableau périodique.

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des matériaux composés, les électrons ns^3 des dernières orbitales des atomes de groupe III et les électrons ns^2p^3 des atomes du groupe V se réarrangent pour former, eux aussi, les orbitales hybridées $(2x)sp^3$.

Les semi-conducteurs III-V sont presque tous à gap direct et sont très utilisés dans les dispositifs optoélectroniques. L'arséniure de gallium (GaAs) est l'élément le plus connu, il a un gap direct de 1,414 eV. Le phosphure d'indium (InP) est un autre SC de type III-V avec un gap de 1,35 eV. La grande force de ce type de semi-conducteurs réside dans le nombre quasi illimité d'alliages possibles entre Ga, As, Al, In et P. Cette principale particularité a permis aux semi-conducteurs III-V d'être

en pôle position dans le domaine de l'optoélectronique, notamment pour les lasers semi-conducteurs .

I.3 Propriétés physiques :

I.3.1 Configuration électronique des composés :

On rencontrera dans ce travail des composés semi-conducteurs du type II-VI à structure zinc blende. Ils sont formés des éléments des colonnes IIA (Be , Mg) et VIB (Se) du tableau périodique de **Mendeleïev**, comme il est montré dans le tableau suivant :

I-A-B	II-A-B	II-A-B	IVB	VB	VIB	VIIB
<i>Li</i> ³	<i>Be</i> ⁴	<i>B</i> ⁵	<i>C</i> ⁶	<i>N</i> ⁷	<i>O</i> ⁸	<i>F</i> ⁹
<i>Na</i> ¹¹	<i>Mg</i> ¹²	<i>Al</i> ¹³	<i>Si</i> ¹⁴	<i>P</i> ¹⁵	<i>S</i> ¹⁶	<i>Cl</i> ¹⁷
<i>Cu</i> ²⁹	<i>Ca</i> ²⁰	<i>Ga</i> ³¹	<i>Ge</i> ³²	<i>As</i> ³³	<i>Se</i> ³⁴	<i>Br</i> ³⁵
<i>Ag</i> ⁴⁷	<i>Zn</i> ³⁰	<i>In</i> ⁴⁹	<i>Sn</i> ⁵⁰	<i>Sb</i> ⁵¹	<i>Te</i> ⁵²	<i>I</i> ⁵³
<i>Au</i> ⁷⁹	<i>Cd</i> ⁴⁸	<i>Ti</i> ⁸¹	<i>Pb</i> ⁸²	<i>Bi</i> ⁸³	<i>Po</i> ⁸⁴	<i>At</i> ⁸⁵
	<i>Hg</i> ⁸⁰					

Tableau I-1 : Extrait du tableau périodique illustre 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-2).

Élément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Béryllium (Be)	4	[He] 2s ²
Magnésium (Mg)	12	[Ne] 3s ²
Sélénium (Se)	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²

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

L'élément II fournit 2 électrons de valence (provenant d'une orbitale s) et l'élément VI en fournit 6 (2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément comme pour tous les semi-conducteurs (IV-IV, III-V, II-VI). Les orbitales atomiques vont alors s'hybrider pour former des liaisons inter-atomiques de type *sp*³ où chaque cation (élément II) se trouve dans un

environnement tétraédrique d'anion (élément VI) et réciproquement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [3]. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électro-négatifs que les éléments du groupe II.

I.3.2 Semi conducteurs II-VI :

I.3.2.1 Structure Cristalline :

Les semi-conducteurs II-VI et particulièrement les composés Be Se, Be Mg et MgSe ont une structure cristallographique de type Zinc Blende (Sphalérite) représentée sur la figure (I-1). Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées, l'un d'éléments II, l'autre d'éléments VI, décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire, Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposé. La structure cristalline de type zinc blende présente un taux de compacité maximale de l'ordre de (34%) et qui est le taux de remplissage. Elle est donc considérée comme une structure ouverte d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers. L'arête du cube, notée a , est le paramètre de maille du matériau. Le tableau (I-3) récapitule les valeurs de (a) dont nous aurons besoin.

Composé	Paramètre de maille a (Å)
BeSe	5.137
MgSe	5.91

Tableau I-3: Paramètre de maille des composés étudiés

I.3.2.2 Structure zinc blende :

La structure zinc blende dite ZnS est cubique de paramètre « a » constitué de deux cubes faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre 1/4 de diagonale. Les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. La plupart des matériaux semi – conducteur binaire ont une structure Zinc blende.

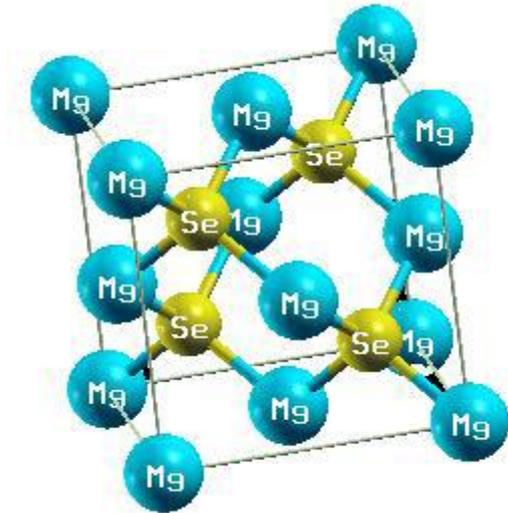


Figure I.4: Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

I.3.2.3 Structure Rocksalt :

Le Rocksalt (RS) ou structure NaCl a une base diatomique, l'atome de Cl et l'atome de Na consiste un réseau de Cfc (Figure I.5).

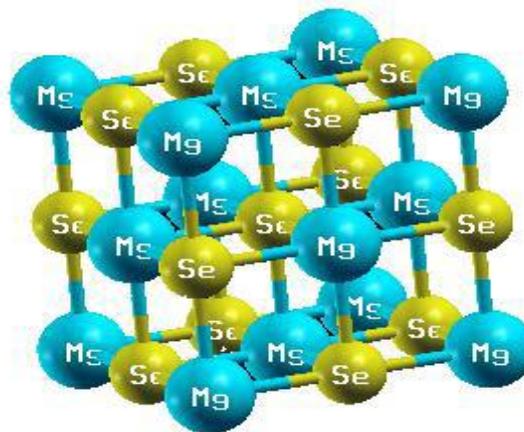


Figure I.5. Structure Rocksalt

I.3.2.4 Structure Wurtzite :

La structure Wurtzite est la structure cristalline de nombreux composés binaires. Elle fait partie du système cristallin hexagonal.

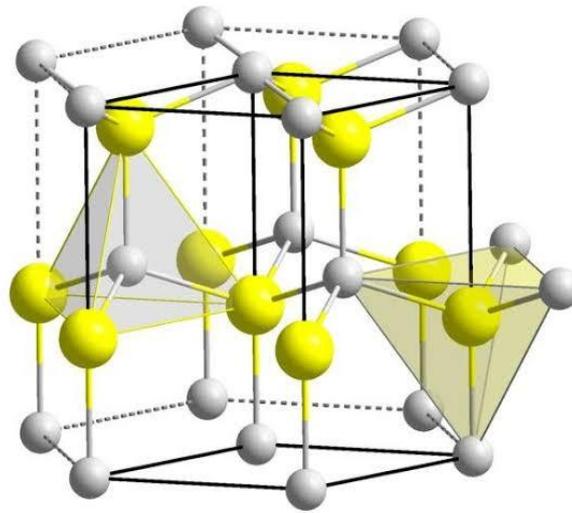


Figure I.6: Structure Wurtz

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 [4]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de **WeignerSz** qui représente la première zone de Brillouin [5]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour 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.7), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . 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 majeure dans la théorie de structure de bande [6].

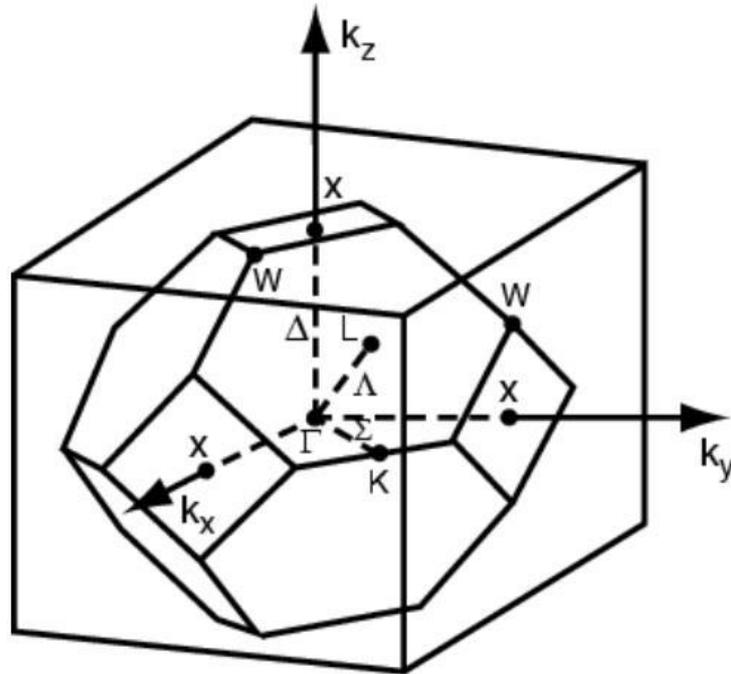


Figure I.7 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

Conclusion:

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, et du fait qu'il existe une certaine différence du numéro atomique, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI.

Etant donné que la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV Tandis que les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [7]. Ce chapitre été consacré à la synthèse bibliographique sur des matériaux étudiés à base de béryllium Be.

References

- [1] For a comprehensive review on conventional II-VI materials see e .g.II-VI semi-conducteurs ;R.L .Gunshot and A .Nurmikko (Ed.) , Willardson Beer 1997 .
- [2] M .Ajjoun .Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ qui ouvre la classe des ternaire à fort contraste mécanique (2003).
- [3] A. Waag, F. Fischer, K. Schull, T. Baron, H. J. Lugauer, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard
- [4] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [5] Slater, J. C. (1930), Rev. 35, 210.
- [6] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [7] A. Waag, F. Fischer, K. Schull, T. Baron, H. J. Lugauer, U. Zehnder, W. Ossau, T.Gerhard.

Chapitre II

Fondements de la théorie

DFT

II.1 Introduction :

Plusieurs méthodes théoriques ont été proposées dans le but d'interpréter des mesures expérimentales de prédire pour concevoir un nouveau matériau. En physique de solide, nous commençons le plus souvent par un cristal idéal que nous étudions à l'échelle atomique.

À l'époque, les physiciens ont découvert que les lois de la mécanique classique ne permettent pas d'écrire le comportement des particules élémentaires pour étudier les propriétés structurales électroniques et mécaniques, etc. En utilisant la mécanique quantique qui est une théorie mathématique et physique décrivant la structure électronique et l'évolution des phénomènes physiques, il est indispensable de faire des calculs de simulation numérique.

Dans la mécanique quantique, l'étude théorique relie aux méthodes de calculs subdivisés en trois groupes :

Les méthodes empiriques : utilisant les expérimentales expériences pour trouver les valeurs des paramètres physiques d'un modèle.

Les méthodes semi empiriques qui nécessitent le paramètre atomique et les résolutions expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.

Les méthodes « ab-initio » (le premier principe) : qui utilise seulement les contacts atomiques comme données et la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'une des méthodes le plus utilisées pour les calculs « ab-initio » de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et de surfaces. Le départ du développement de ces méthodes est l'équation de Schrödinger.

II.2 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger établie par le physicien AUTRICHIEN ERWIN SCHRODINGER (1887-1961) en 1926 consiste décrivant un système cristallin périodique composés de plusieurs noyau atomique en interaction mutuelle et des électrons qui permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un system donnée.

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

Proposé une équation pour déterminer la fonction d'onde d'un système pour résoudre un system quantique a N électrons

H : l'opérateur hamiltonien

Ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

E : l'énergie totale du système

II.2.1 Hamiltonien exacte du cristal :

Un cristallin est considéré comme un système unique composé de plusieurs particules lourdes (noyau) chargées positives et les électrons chargés négatives, l'hamiltonien exacte du cristal (non relativiste), résulte de la présence des forces électroniques d'interaction, répulsion et attraction suivant la charge des particules (noyau –électron) [1]

$$H_{totale} = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$(T_n + T_e)$ sont les opérateurs des énergies cinétiques des noyaux et des électrons respectivement, et les trois dernières $(V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e})$ sont des opérateurs des énergies potentielles d'interaction entre : (noyau / noyau) et (électron / électron)

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} \quad (\text{II.2.a})$$

Avec :

T_n : L'énergie cinétique des noyaux de masse M_n

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} \quad (\text{II.2.b})$$

T_e : est l'énergie cinétique des électrons de masse m_e

$$V_{n-n} = \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.2.c})$$

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

$$V_{n-e} = \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.2.d})$$

Avec V_{n-e} est l'énergie potentielle d'interaction de répulsion entre noyau et électron

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.2.e})$$

Avec V_{e-e} est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

L'équation (I.2) conduit à la résolution d'un problème de N corps donc on peut écrire l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \sum_{i,j} \frac{ze^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,j} \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

\hbar : représente la constante de Planck

$\vec{R}_i ; \vec{r}_j$: représente leurs positions

L'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \sum_{i,j} \frac{ze^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,j} \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi = E \Psi \quad (\text{II.4})$$

Pour la résolution de cette équation on utilise l'approximation dite "Born-Oppenheimer" afin de déterminer la fonction propre de cette équation (II.2) ; les diverses méthodes de calcul de la structure de bande électronique des matériaux à l'état solide pour résoudre ce problème ont été mises au point au cours de deux approximations fondamentales réparties sur trois niveaux : l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock de formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

D'après l'approximation de Born-Oppenheimer [2] comme les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux les mouvements des électrons est bien plus rapide ; cette approximation découple le mouvement des électrons de celui des noyaux ; si on adopte l'hypothèse que les noyaux sont immobiles, l'équation de Schrödinger est considérablement simplifiée car le terme énergie cinétique des noyaux T_n est nul et le terme énergie d'interaction noyau (V_{n-n}) est réduit à une constante qui peut être nulle.

Nous pouvons définir une nouvelle fonction d'onde Ψ_e des électrons qui est donnée par :

$$H_{\text{totale}} = V_{e-n} + V_{e-e} + T_e \quad (\text{II.5})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle découpe le mouvement des électrons de celle des noyaux, mais la résolution reste toujours très complexe à cause des interactions électron-électron c'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

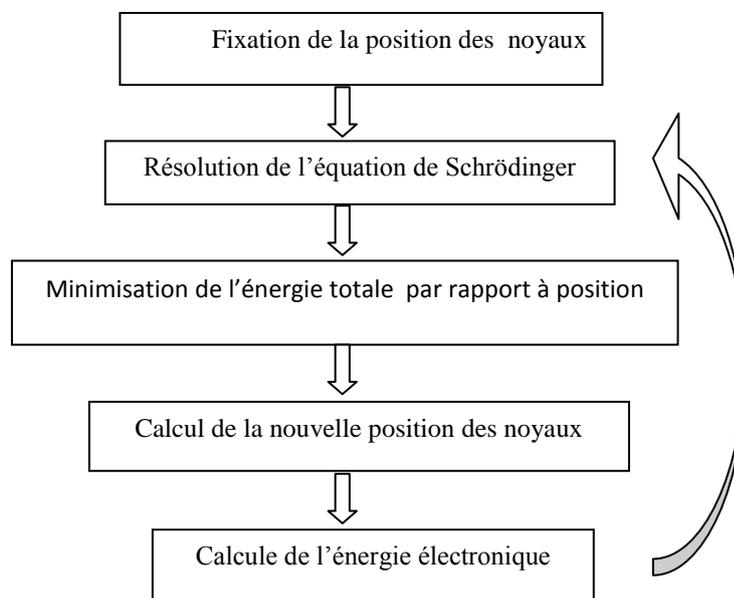


Figure II.1 : Résolution par Born-Oppenheimer

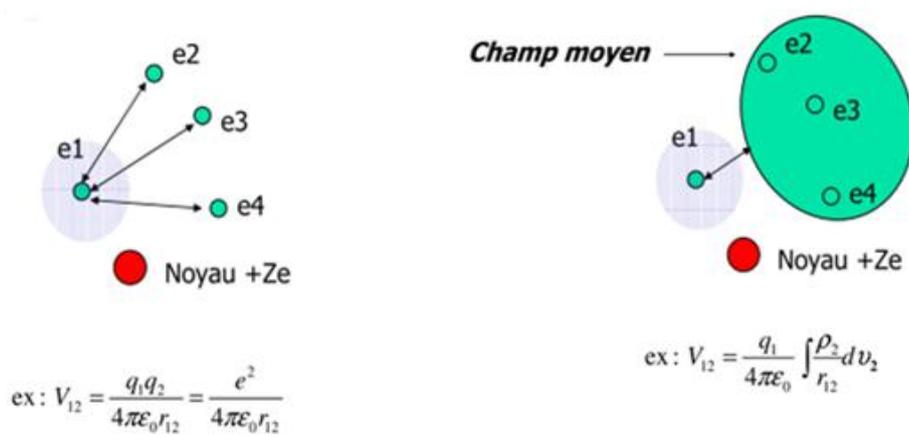
II.2.3 Approximation de Hartree :

L'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment l'un des autres leur mouvement est découplé. C'est-à-dire le traitement à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, dans elle besoin d'une autre approximation en absence du terme interaction électron-électron donc la fonction d'onde électronique qui permet de résoudre l'hamiltonien est constitué d'un produit de fonctions individuelles. L'approche développée par Hartree [2] considère les électrons comme des particules indépendantes plongés dans un potentiel effectif [3-4] et la fonction d'onde du système électronique $\Psi_e(\vec{r}_i)$ comme

le produit directe des fonction d'ondes a une particule ,cette approximation (du champ moyenne) se justifie bien des cas ou l'énergie cinétique des électrons et supérieure à l'énergie potentielle moyenne [5] .

II.2.4 l'approche de Hartree –Fock :

L'approximation de Hartree –Fonck est très importante car elle est base presque de tous les méthodes de chimie quantique « ab –initio » et semi empirique, qui permet d'aborder de problème de N corps comme un problème d'un seule corps est d'écrire par une combinaison linéaire des fonctions mono-électronique avec l'ajout de la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble.



Approximation de Slater-Hartree δ Fock

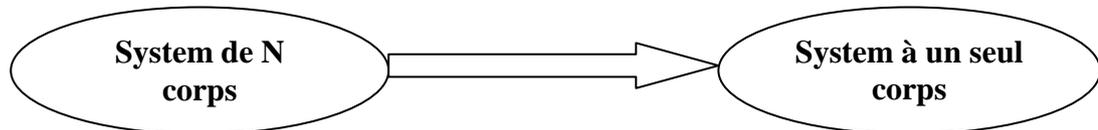
Figure II.2 : Méthode de champ auto- cohérent (SCF self consistent filed)

Les équations de Hartree-Fock modélisent le « comportement » d'un électron en interaction avec des noyaux atomiques fixes et un nuage électronique moyen. Le interaction électron- électron produisant de terme d'énergie supplémentaire en plus de ceux de l'approximation de [A-H-F] qui sont appelés terme d'énergie de corrélation, mais malheureusement ces équations sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre des électrons. L'approximation représente le reste des interactions électronique une des interactions manquantes.

II.3 la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Density Functional Theory) à été développée en deux temps en 1964 et 1965 par Hohenberg-Kohn-shan [5]

L'objectif principale de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système.



L'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état fondamentale n^0 est basée sur un système vibrationnelle ' qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle densité et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamentale.

La DFT fournit une base théorique principale pour le calcul de la structure électronique tel que le théorème de Hohenberg–Kohn[6].

II.3.1 Théorème de Hohenberg-Kohn :

L'énergie totale de l'état fondamentale (E_0) est une fonctionnelle unique de la densité $\rho_0(\vec{r})$ des particules

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] \tag{II.6}$$

Mais la densité électronique de l'état fondamentale ρ_0 est suffisante pour obtenir toutes les propriétés du système

L'objectif de ce théorème montre que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspondants à l'état fondamentale et à la densité de particule à l'état fondamentale

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{II.7}$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamentale

II.3.2 Théorème de Kohn–Sham : (k- S)

La démarche de kohn-sham comporte deux étapes :

Les orbitales sont réintroduites, afin de tracer le terme d'énergie cinétique de matière exacte.

Le system étudié est redéfini par rapport à un system d'électron sans interaction de même densité $n(r)$, de façon à faire apparaitre les termes d'interaction comme des corrections aux autre termes. C'est à dire l'objective atteint est celui d'avoir substitute au système réel à plusieurs particules en interaction un autre system modèle ou les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que elle du système réel .

(Les orbitales de Kohn –Sham).

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\phi|^2$$

$$E_T(\rho) = T_0 + \int V_{ext} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} x + E[\rho] \quad (\text{II.8})$$

Avec

T_0 : Énergie cinétique

E : énergie interaction électron- électron

V_{ext} : Énergie d'échange de corrélation de **LDA** ou **GGA**

La théorie de K-S doivent être résolues de manière auto-cohérence afin de trouver la densité de l'état fondamentale, l'objectif de cette méthode est minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonienne par itérations successives comme elle est présentée sur la figure (II.3)

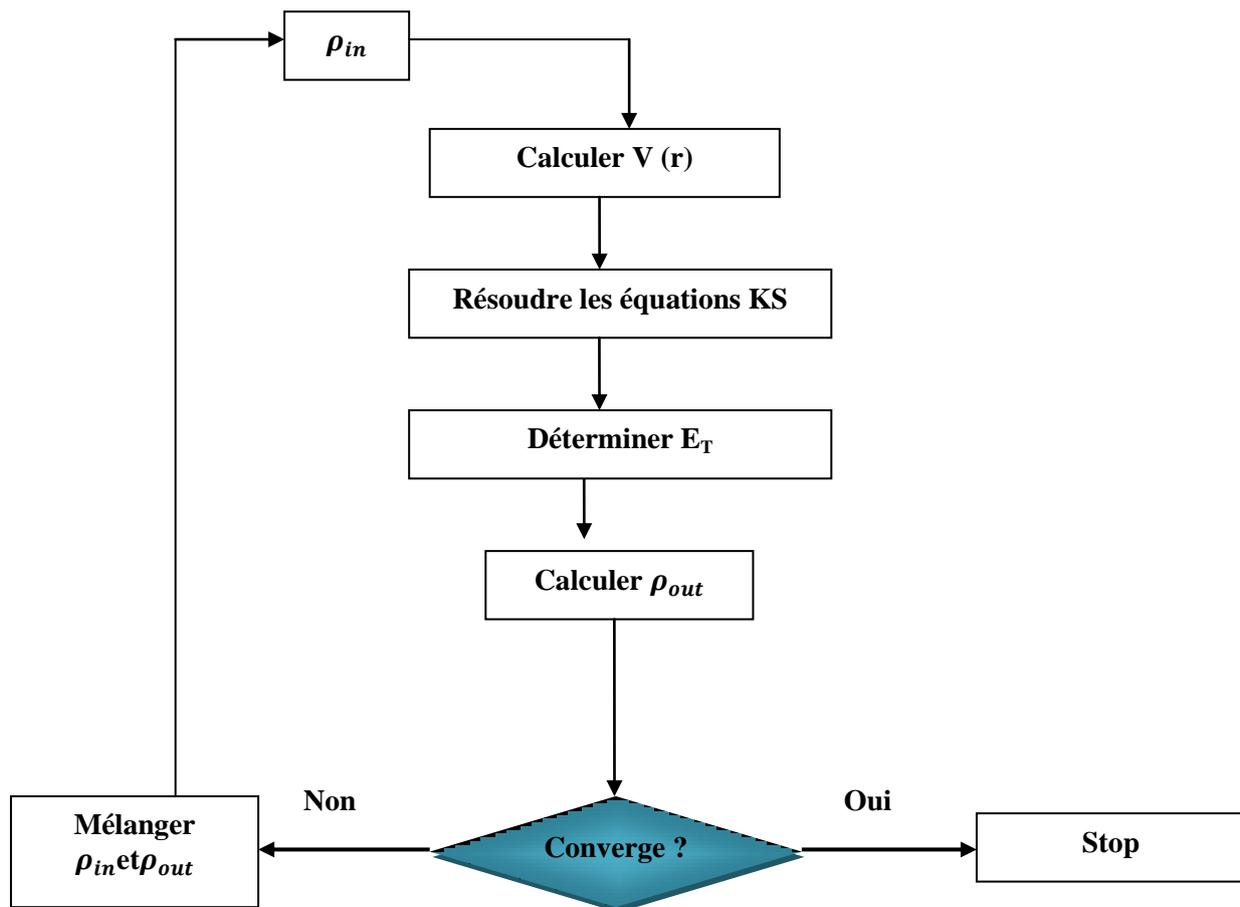


Figure II.3: Représentation schématique du cycle auto cohérent dans le cadre de la DFT

La théorie de DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et l'équation de K-S deviennent utilisables dans la pratique, on est obligé de passer par d'autres approximations de l'énergie et de potentiel d'échange-corrélation.

II.3.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le terme d'échange et de corrélation est la seule imprécision dans l'approche de (K-S). La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de (K-S) difficiles car elle rassemble tous les termes inconnus, mais cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité c'est-à-dire l'énergie E_{xc} dans ce cas la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$.

à été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{HK}[\rho]$ on est obligé de passer par d'autres approximation pour calcul de l'énergie et du potentiel d'échange–corrélation.

II.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (local densité approximation) comme sous le non LDA) [7]; présente continuité de démarche de Khan-Sham est largement utilisée car elle donne de très bon résultats. Cette approximation considère l'effet d'échanges de corrélation sont locaux définis en point (r).

Supposons que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électron uniforme varie lentement autour de point (r) [8-9]. L'énergie d'échange –corrélation en divisent le matériau en de petite volume ayant une densité électronique constante, l'énergie d'échange et de corrélation totale E_{XC}^{LDA} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ par équation suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.9})$$

Où

$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$: densité d'énergie d'échange –corrélation par une particule d'un système d'électron homogène (c-à-d) un gaz uniforme d'électron interagissant de densité $\rho(\vec{r})$; d'autre part, ils considèrent la fonctionnelle d'échange– corrélation $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho]$.

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.10})$$

Le terme d'énergie d'échange communément appelé échange de Dirac [11] symbolisé par (S) il s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{-3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.11})$$

La partie $\varepsilon_c [\rho(\vec{r})]$ de corrélation ne peut pas être exprimée de manière exacte par ailleurs les calculs de Monte Carlo quantique de Carle et Alder [12] ont permis d'obtenir des valeurs précises de

$E_c^{LDA} [(\rho(\vec{r}))]$ qui ont été ensuite interpolées par Vashilkin et Nuzair (VWN) [13] et par Perdew et Zunger [14].

On généralise l'approximation **LDA** donne de bons résultats dans le cas des propriétés structurales, elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien surestime l'énergie de cohésion et vibrationnelle, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases.

II.3.3.2 L'approximation de gradient généralisé (GGA) :

L'objectif de cette approximation réalisée de manière plus naturelle d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation de gradient de la densité électronique $\nabla_n(\vec{r})$ on caractérise non uniforme du gaz d'électrons et on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale sans les formalismes de GGA. La contribution de $E_{XC}[n(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être écrite de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), |\nabla_n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Où

$\varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), |\nabla_n(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme, par conséquent la forme la plus souvent employée est celle proposée par Perdew et Wang (PW91) [15] et la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof (PBE) [16].

La (**GGA**) améliorée par rapport à la (**LDA**) a certains nombres de propriétés comme l'énergie totale et l'énergie de cohésion.

La **GGA** ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Vander Waals, liées à des corrélations de longue portée. Toutefois, les

largeurs de bandes interdites des isolants et des semi –conducteurs restent beaucoup trop faibles

II.4 La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmente Plane Wavre) [17] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin

Pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'ondes ont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères «**Muffin-Tin**» (MT) de rayon $R\alpha$, le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales «solution de l'équation de Schrödinger».
- La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure II-4)

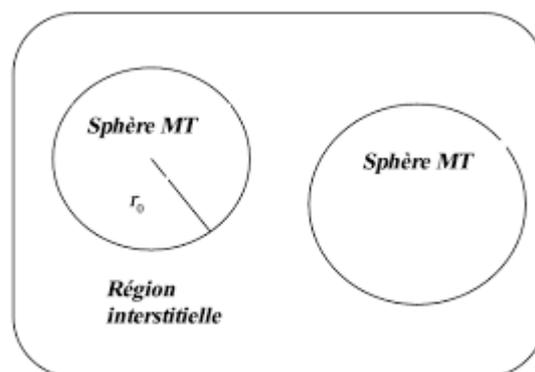


Figure II-4: Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT»

II.5 Code de calculs Wien2k :

Dans cette section on va présenter l'architecture et les différents programmes qu'ils exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code Wien2k. En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger (fonction auto-cohérente). Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la

densité électronique (programme FP Lapw0), les fonctions d'ondes sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et une énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur. La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, du semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin) **Figure (II.5)**.

Les vecteurs K^{\rightarrow} qui déterminent la base d'ondes planes dans **la région (I)** sont choisis dans une sphère de rayon $Kmax$. Le paramètre $Rmin.Kmax$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à **Wien2k** d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer les différents spectres (les densités d'états DOS, la structure de bandes.....).

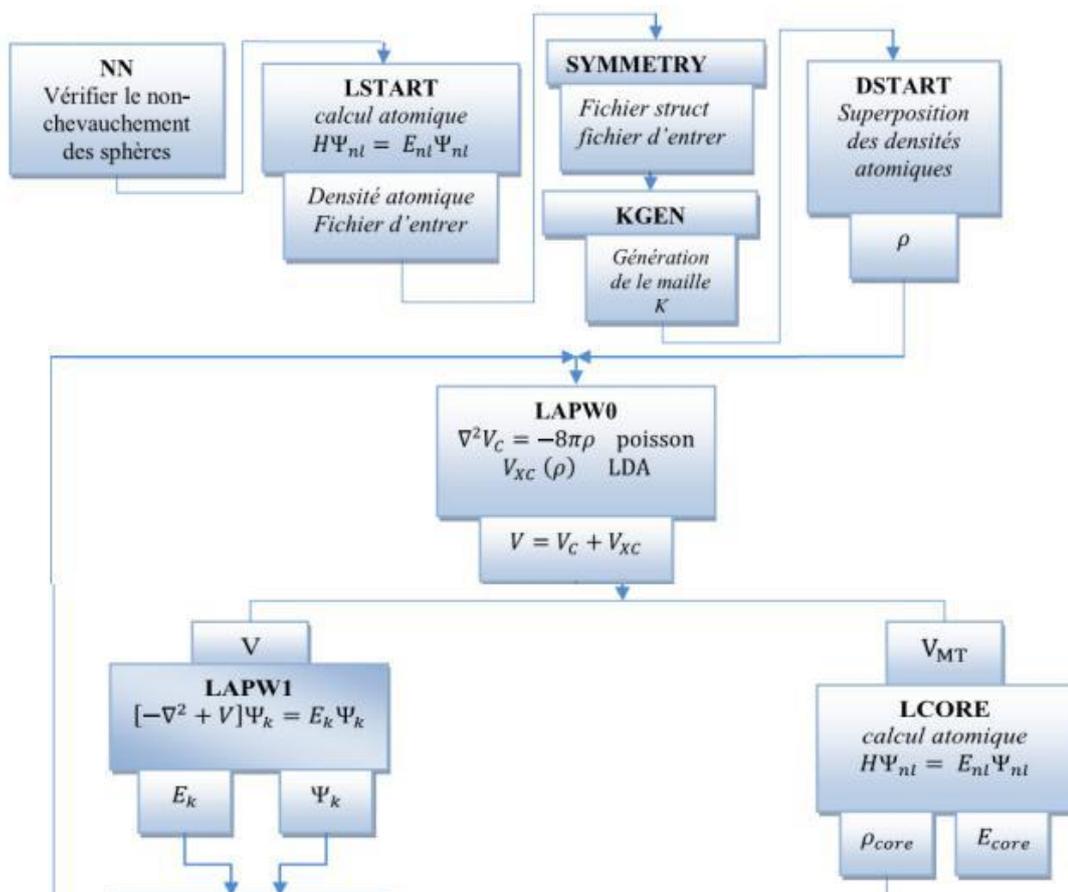


Figure II.5: Organisation des programmes dans Wien2K.

Conclusion :

La conséquence des deux théorèmes de la DFT est qu'il est possible de connaître totalement l'état d'un système électronique « simplement » en déterminant sa densité électronique et qu'il est possible de rechercher cette densité pour l'état fondamental en minimisant $E[n]$.

La mise en œuvre de ce calcul repose sur la résolution des équations de Kohn et Sham. Ces dernières se basent sur le passage d'une description d'une fonction d'onde à N électrons (N fonctions d'onde) à celle d'un seul électron. Ceci permet d'isoler la partie échange-corrélation dans l'hamiltonien total. Ainsi, la seule approximation dans l'hamiltonien sera faite sur cette partie qui ne contribue que faiblement à l'énergie totale.

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de manière auto cohérente. On donne une densité de départ qui permet de calculer le potentiel correspondant. Après résolution de l'hamiltonien obtenu, on obtient l'énergie et les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. Ces vecteurs propres permettent de recalculer une densité qui est réutilisée dans le cycle suivant, jusqu'à une convergence donnée.

Dans l'approche de Kohn-Sham de la DFT, toute la difficulté du problème à N électrons est concentrée dans la recherche d'une expression pour la fonctionnelle dite d'échange-corrélation. Pour cela, il existe plusieurs approximations qui fournissent très souvent une précision raisonnable pour un faible coût de calcul. L'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) suppose que le système est localement homogène et la densité électronique varie lentement dans l'espace. En outre, les approximations GGA (Generalized gradient approximation) améliorent cette approximation en exprimant les différents termes d'énergie non seulement en fonction de la densité mais aussi de son gradient. Enfin, les fonctionnels hybrides donnent l'énergie la plus proche possible de l'énergie exacte du système. Ces fonctions consistent à combiner entre les méthodes de Hartree-Fock et de la DFT.

Références

- [1] Schrödinger, Ann,phys,79,489; (1926); E. Schrödinger, Ann .phys, 79, 361, (1926) ;
- [2] M-Born .oppenheimer, Ann, phys, 48, 457, (1927);
- [3] D.R Hartree ,poc; Canbrige phylos .Soc 24,89, (1928);
- [4] D.R .Hartree, The wave mechanics of atom with à non – coulomb central field. part I; thoty and methods, poc. canbrige. philos. soc. 24, 89, (1928)
- [5] V. Fock; maherungs method ZURLOSUNG DES quanten mechanischenmehr Korper problems;
- [6] L. H. Thomas, proc, camb, philisoc 23, 542, (1927) ;
- [7] P. C. Hohenberg and W.Khom, phys. Pev. B.136. 864. (1964) ;
- [8] R. M. Dreizler and J. daprovincia. Density functional linpyscs; (plenum. new York). (1965);
- [9] A. D. Becke. physic. Rev. a 38. 3098 (1988);
- [10] J. P, perdew, j. A. Chevary, S. H. vosko. K. A. j. aKson, m. R. peederson, D, J. singhandc. fiolhais, phys. rev. B 46. 6671, (1992);
- [11] S. H. Vosko, wilk, M. Musair, Cam. J. Phs. 58, 1200 (1980);
- [12] D. M. ceperly et B. J. Alder, phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [13] J. c. Slater, phys. Rev. 51, 846 (1937) ;
- [14] J. c. slater, Advances in quantum Chemistry 1, 35 (1980) ;
- [15] Adrain P .Sutton, electronic structure of Material, Clarendon Press .oxford (1992) ;
- [16] S. lugel et G. Bihmayer, “Full-Potentials Linearized Augmented Planewave method “ (John von Neumann Inetitute for computing, 2006)
- [17] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Ce chapitre est le résumé des résultats de calcul utilisant la méthode FP-LAPW appliquée dans la phase Zinc blende des binaires **BeSe** et **MgSe** et de leurs alliages ternaires **Be_xMg_{1-x}Se**.

Dans la première partie, nous étudions les propriétés structurales et électroniques des composés binaires cubiques **BeSe** et **MgSe** à la température ambiante et sous la pression hydrostatique..

Dans la deuxième partie, nous concentrons notre étude sur l'effet de la substitution du Béryllium (**Be**) avec différentes concentrations dans le binaire **MgSe**, cette substitution donne, alors, les ternaires **Be_xMg_{1-x}Se** dont nous calculons leurs propriétés structurales et électroniques.

Détail de calcul :

Dans ce travail, les calculs sont non-relativistes avec la méthode FP-LAPW [1] (par le code Wien2k) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité avec les approximations LDA et GGA utilisant le caractère de Perdew, Brouke et Erzeznof [2]. La forme adoptée était celle de Ceperley-Alder [2] pour l'énergie d'échange et de corrélation paramétrées par Perdew et Wang [3]. Les fonctions de base était développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (Sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région de muffin tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge ont été effectués jusqu'à la valeur $l_{\max} = 10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure a $K_{\max} \cdot R_{mt} = 8$ (où R_{mt} est le rayon moyen des Sphères de muffin tin).

Pour les binaires, on a utilisé pour **BeSe** et **MgSe** dans la structure Zinc blende, des rayons de muffin-tin R_{mt} , de **1.95**, **2.1** et **2.3** Bohr, respectivement pour le Béryllium (Be), le Magnésium (Mg), et le Sélénium (Se).

Cinq cent (500) points spéciaux sont utilisés respectivement pour la phase Zinc blende des binaires BeSe, MgSe et les ternaires **Be_xMg_{1-x}Se**. L'optimisation structurale des binaires dans la phase Zinc blende est simple, car on a que le paramètre a de maille, avec deux atomes par cellule unité positionnés à (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4) dans un cubique à faces centrées (figure III.1). Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V .

Dans nos calculs, l'optimisation structurale nécessite la détermination de l'état fondamental, donc le procédé d'itération est répète jusqu'à ce que le calcul d'énergie totale du cristal

converge à moins de 1 mRyd, en moyenne, sept interactions sont suffisantes pour atteindre la convergence. Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation de Murnaghan [H] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{BP}{B} \right)^{1/B} \quad (\text{III.1})$$

La constante du paramètre de maille à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, le module de compressibilité B est déterminé par :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

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

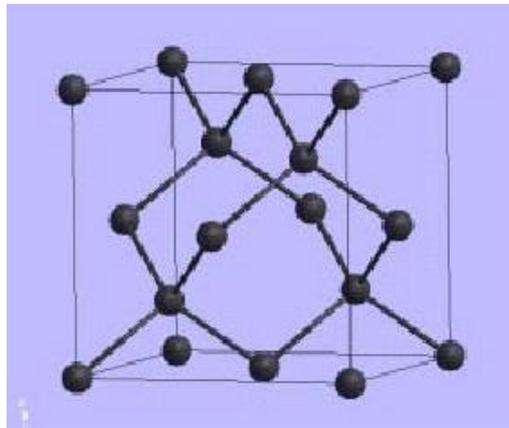


Figure III.1. Illustration de la structure cubique Zinc blende.

III. Partie I : Propriétés Structurales et électroniques des composés binaires

III.I.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales sont obtenues par minimisation de l'énergie totale dépendante du volume des composés binaires **BeSe** et **MgSe** cristallisant dans la phase Zinc blende (Figure III.1). La constante du paramètre de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée, sont obtenues par faitage non linéaire de l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation de Birch Murnaghan[H].

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B''(B''-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^B - 1 \right] \quad (\text{III.4})$$

où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre, B et B' représentent respectivement le module de compressibilité et son dérivé.

Dans les tableaux (III.I.1) et (III.I.2), nos résultats d'optimisation de la structure Zinc blende des composés binaires **BeSe** et **MgSe** calculés par les approximations GGA et LDA sont récapitulés et comparés aux données théoriques [K, L] et expérimentales [3, F]. Le calcul de la constante du paramètre de maille de **BeSe** et **MgSe** avec l'approximation LDA est trouvée plus large que celle calculée par GGA .

Egalement les valeurs du module de compressibilité obtenus par GGA sont plus faibles que celles trouvées par LDA pour les composés **BeSe**, **MgSe** .

Nous constatons que d'après les tableaux de nos résultats que la valeur de la constante du paramètre de réseau calculée par LDA est plus petit pour **BeSe** et **MgSe** que celle trouvée par l'expérience, tandis que pour le GGA cette valeur est grande par rapport à l'expérience la LDA surestiment le module de compressibilité, par contre le GGA le sous estimant. Les valeurs de LDA sont donc en accord avec l'expérience, et il s'avère que la LDA ne présente aucune amélioration significative au-dessus de la GGA. Le module de compressibilité calculé est identique à ceux trouvés théoriquement.

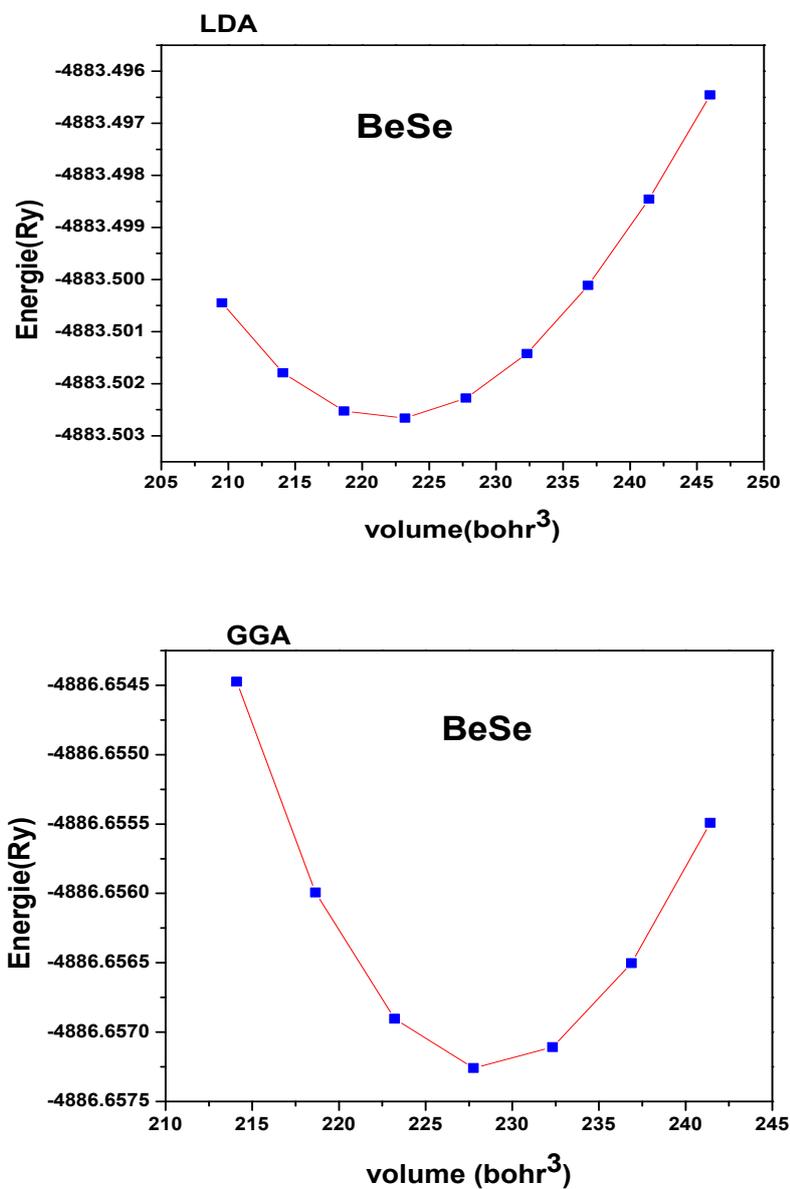


Figure.III.I.1 Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du volume $V(\text{\AA})^3$ dans la phase ZinblendedeBeSe

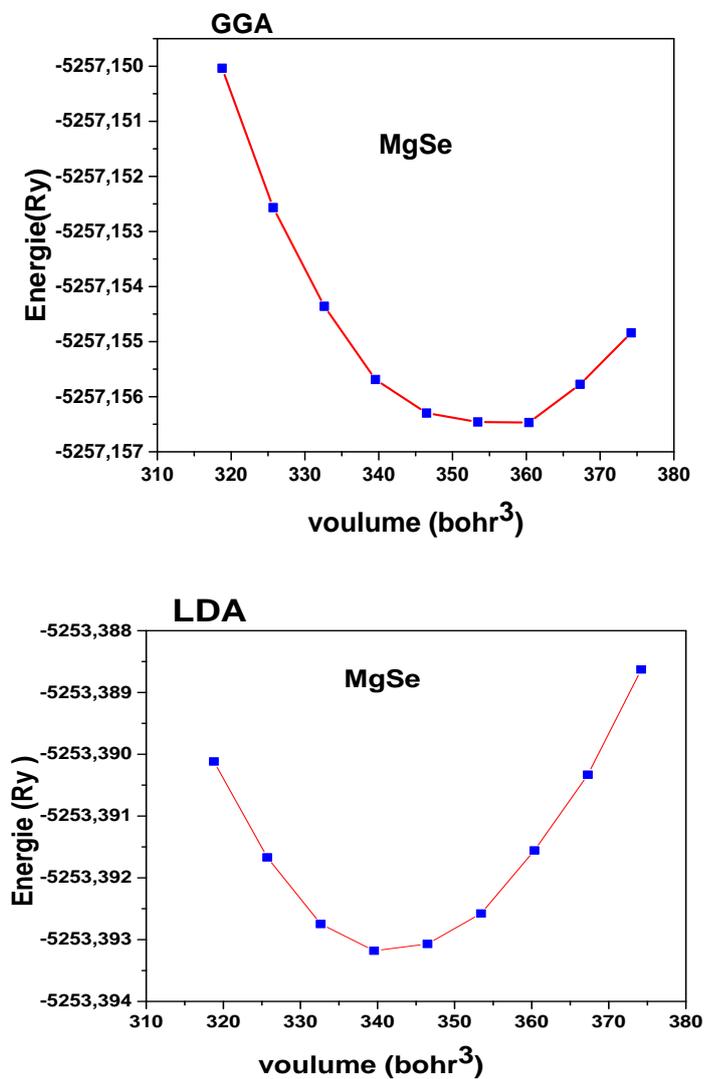


Figure.III.I.2 Variation de l'énergie E (eV) totale en fonction du volume $V(\text{\AA}^3)$ dans la phase Zinc blende de MgSe

Tableau III.I.1 Calcul de paramètre $a(\text{\AA})$ de maille, le module de compressibilité

$B(GPa)$ et sa dérivée par rapport à l a pression $B'(GPa)$ dans la phase Zinc blende de **BeSe**

Paramètres	Nos calculs		Autres calcul Théoriques	Expérimental
	GGA	LDA		
$a(A)^0$	5.136	5.086	5.137 ^c	5.139 ^g
$B(GPa)$	79.766	84.520	80 ^d	92.2 ^g
$B'(GPa)$	3.951	4.132		-

Réf.^c. [7] ; Réf.^g. [8] ; Réf.^d. [9]

Tableau III.I.2. Calcul de paramètre $a(A)^0$ de maille, le module de compressibilité $B(GPa)$ et sa dérivée par rapport à l a pression B' dans la phase Zinc blende de **MgSe**

Paramètres	Nos calculs		Autres calcul Théoriques	Expérimental
	GGA	LDA		
$a(A)^0$	5.9399	5.8743	5.92 ^m , 5.87 ⁿ	5.89 ^m
$B(GPa)$	46.0446	51.2771	40.32 ^b , 50.87 ^a	/
B'	4.5219	4.0399		-

Ref.^a. []; Ref.^b. []; Ref.^m. [10]; Ref.ⁿ. [11]

III.I.2 Propriétés électroniques.

III.I.2.1 Structure de bande d'énergies

III.I.2.1.1 Structure de bande d'énergies du BeSe

Les structures de bande d'énergie de la phase Zinc blende du composé binaire **BeSe** calculées avec les approximations **GGA, LDA et mbj** à la pression normale le long de principaux points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont montrées sur les figures.III.I.3.

Les résultats de calcul des énergies de bande dans la phase zinc blende du composé **BeSe** aux points de haute symétrie Γ et X, utilisant la méthode des ondes planes augmentées sont regroupés dans le tableau (III.I.3), ces valeurs trouvées sont comparable accord avec d'autres résultats théoriques [4.38^c] et expérimentaux [5.55^j].

Les structures de bande sont calculées sur la base de la constante du paramètre de maille d'équilibre. En comparant les résultats de calcul des structures de bande du composé **BeSe**, utilisant respectivement les approximations GGA,GGA_MBJ et LDA, nous remarquons que ces structures de bande sont très semblables, sauf que la valeur du gap trouvée par GGA est environ plus faible que celle calculée par la LDA.

Pour la phase Zinc blende du binaire **BeSe** on a obtenue un gap indirect en Γ calculé respectivement avec LDA ,GGA, MBJ, ce qui en accord étroit avec les résultats théoriques [2.41] et expérimentaux [4-4.5].

Nos valeurs du gap sont sous estimées à environ par rapport à l'expérimental à cause de l'utilisation des approximations GGA et LDA. En outre, il est largement admissible que les structures de bandes énergétiques calculées par GGA et LDA sont qualitativement en accord avec le travail expérimental, en ce qui concerne l'ordre des niveaux d'énergie et la forme des bandes.

Tableau III.I.3. Calcul d'énergie du gap direct (eV), indirect et la largeur de la bande de valence dans la phase Zinc blende du binaire BeSe.

Energies (eV)	Nos calculs			Autres calculs Théoriques	Expérimental
	LDA	GGA	mBJ		
$E_g(\Gamma^{V_{15}} \rightarrow \Gamma^{C_1})$	4.40	4.27	5.74	4.38 ^c	5.55 ^j
$E_g(\Gamma^{V_{15}} \rightarrow X^{C_1})$	2.40	2.46	3.40	2.41 ^c	4-4.5 ^h

Ref.^c. [12] ; Ref.^h. [13] ; Ref.^j. [14]

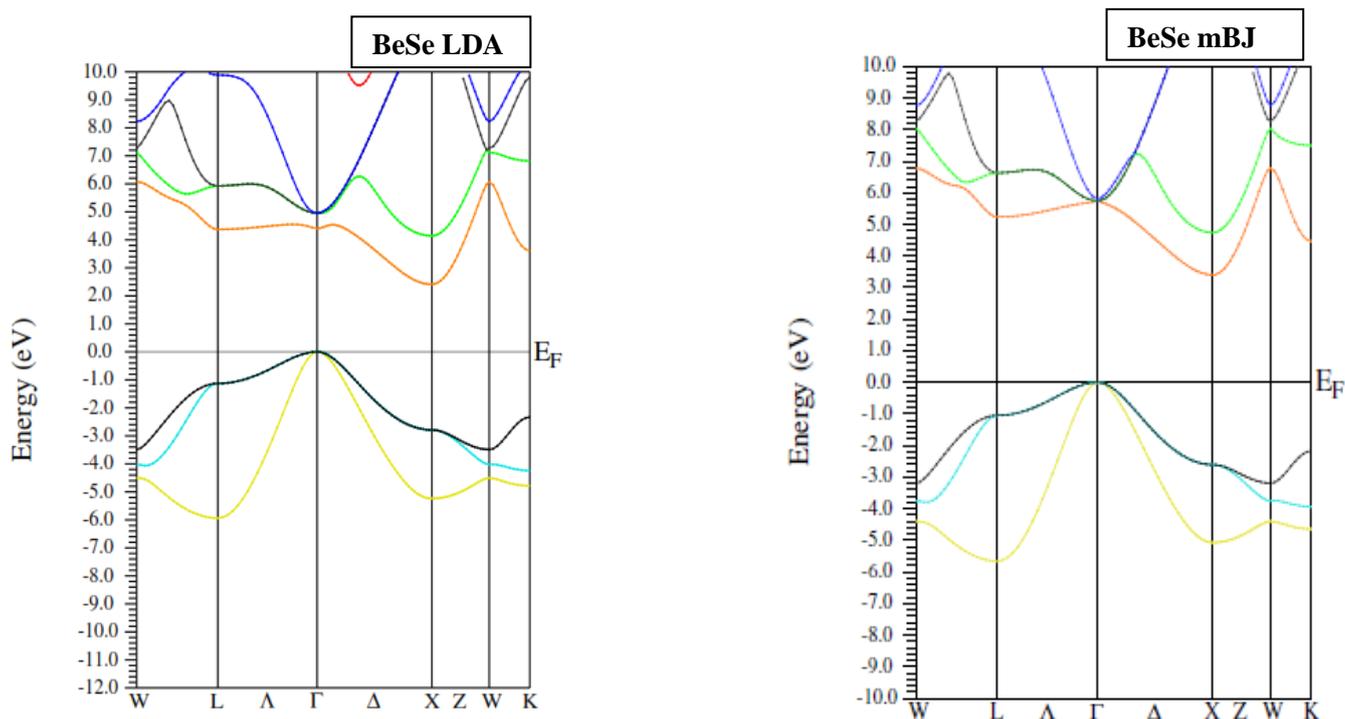


Figure.III.I.3. La structure de bande dans la phase zinc blende du BeSe Calculée par LDA et mBJ

III.I.2.1.1 Structure de bande d'énergies du MgSe

Les structures électroniques de bande dans la phase Zinc blende du composé **MgSe** le long des lignes de haute symétrie sont représentées par les figures.III.I.4 pour des calculs de la LDA et mBJ. Les énergies de bande de **MgSe** calculées aux points de haute symétrie sont données dans le tableau (III.I.4). Comme dans le cas du composé **BeSe**, les structures de bande sont semblables pour les approximations mBJ et LDA. Le gap est plus petit pour GGA et LDA respectivement par rapport à mBJ.

D'après nos résultats des structures de bande figures III.1.4), nous constatons que le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point Γ et par conséquent le composé **MgSe** est un semi-conducteur à gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$).

Tableau. III.I.4. Le Gap d'énergie dans la phase zinc blende du MgSe
Calculé par LDA et mBJ

<u>Energies (eV)</u>	<u>Nos calculs</u>			<u>Autres calculs</u>	
	LDA	GGA	mBJ	<u>Théoriques</u>	<u>Expérimental</u>
$E_g(\Gamma_{15}^V \rightarrow \Gamma_1^C)$	2.53	2.51	4.26	2. ^{47f}	4.48 ^x
$E_g(\Gamma_{15}^V \rightarrow X_1^C)$	3.23	3.26	4.48	1.952 ^e , 1.62 ^t , 1.70 ^x	/-

Ref.^e. [15]; Ref.^t. [16]; Ref.^x. [17]

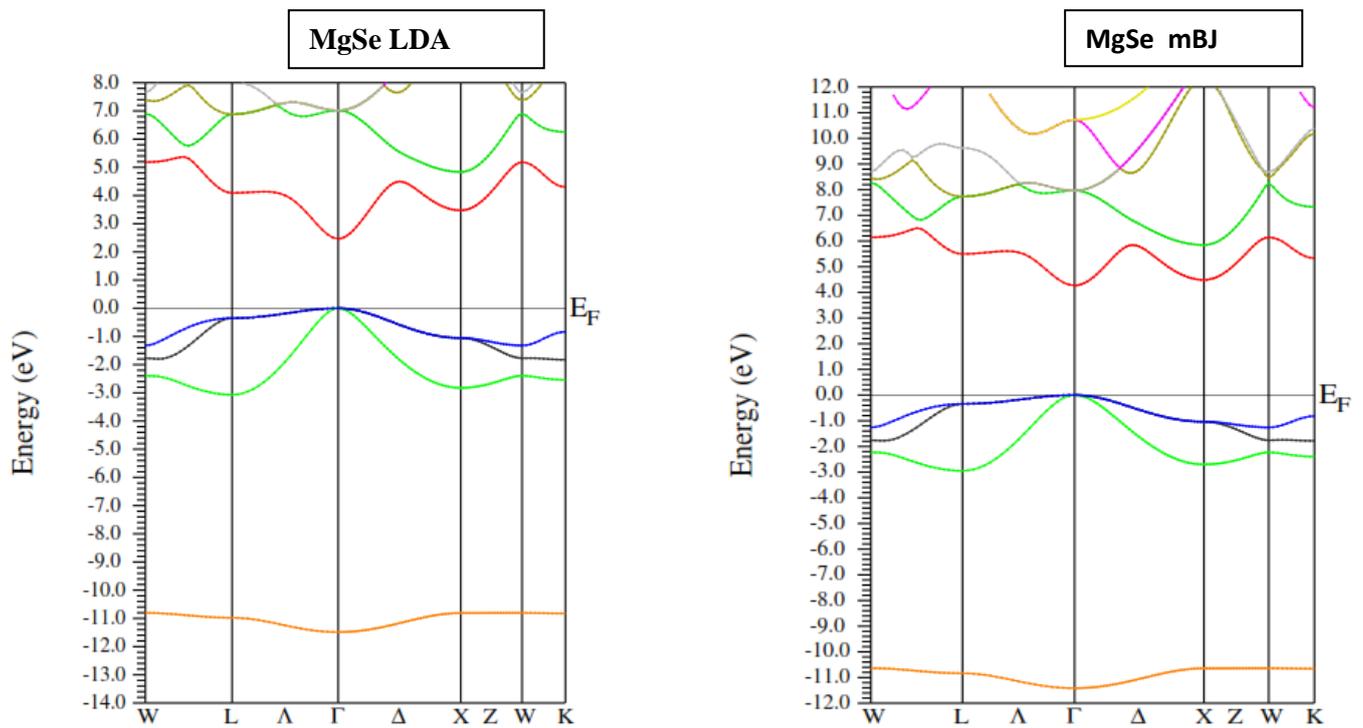


Figure.III.I.4. La structure de bande dans la phase zinc blende du MgSe calculée par LDA et mBJ

III.I.2.2 Densité d'états

Un essentiel ingrédient dans la détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution d'énergie des électrons de bandes de valence et de conduction.

Les quantités théoriques telles que l'énergie totale du solide, la position du niveau de Fermi, et les probabilités d'existence des électrons nécessitent des calculs détaillés de la densité électronique des états (DOS). Les calculs du DOS exigent un degré de précision très élevé avec l'utilisation d'un grand nombre de points k dans la zone de Brillouin. Dans nos calculs nous avons considéré un nombre $K = 3000$ pour la phase Zinc blende des deux binaires **BeSe** et **MgSe**.

III. I.2.2.1 Densité d'état du BeSe

La densité d'état totale et partielle à l'équilibre dans la phase Zinc blende du composé **BeSe** est exposée sur la figure (III.I.5). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, une région de valence importante VB et une région de conduction CB au dessus de niveau de Fermi. La région de la bande de valence VB est dominée par les états de $[-4, 0]$, et la région supérieure de bande de conduction par $[-7.6, -4]$. et les états de $1d$ de l'atome Be

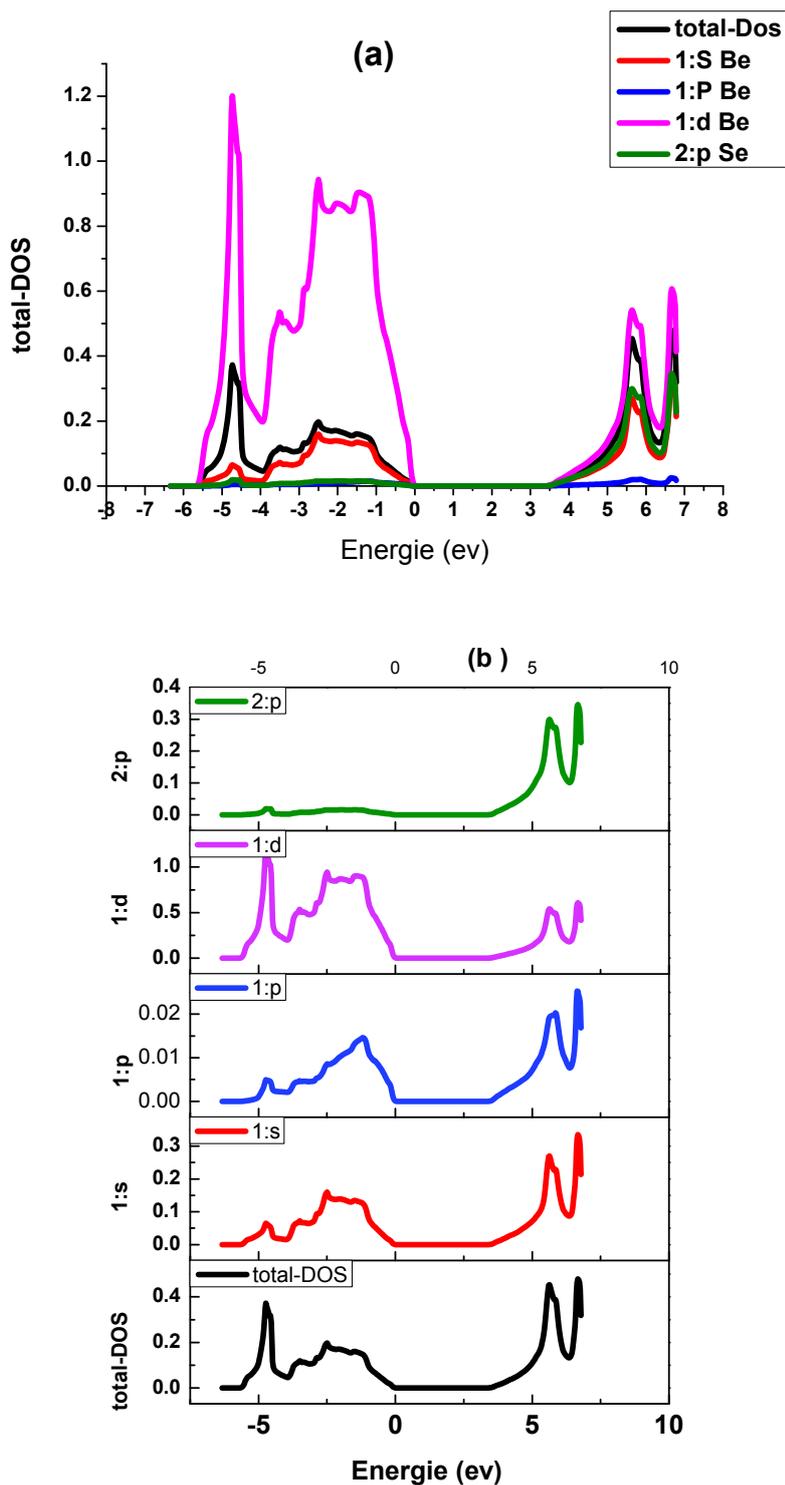


Figure.III.1.5 Densité d'état totale et partielle dans la phase Zinblende du BeSe,

III. I.2.2. Densité d'états du MgSe

Dans ce cas-ci nous présentons le calcul de la densité d'état totale et partielle dans la phase Zinc blende de **MgSe**. Afin de fournir une explication qualitative de la contribution des états, nous avons représenté cette densité d'état par la figure (III.I.6).

Comme dans le cas de **BeSe**, la densité d'état du **MgSe** présente trois régions, la partie inférieure de la bande de valence est dominée par les états 2p de l'atome **Se** et sa partie supérieure par les états 1p de atomes de Mg. Les états 1d de l'atome **Mg** contribuent dans la partie inférieure de la bande de valence. La première bande de conduction au point Γ est prédominée par le caractère 1s de l'atome **Mg**. Ces figures nous montrent aussi la forte hybridation qui existe entre les états 1d et 1s de l'atome **Mg** avec les états 2p de l'atome **Se**.

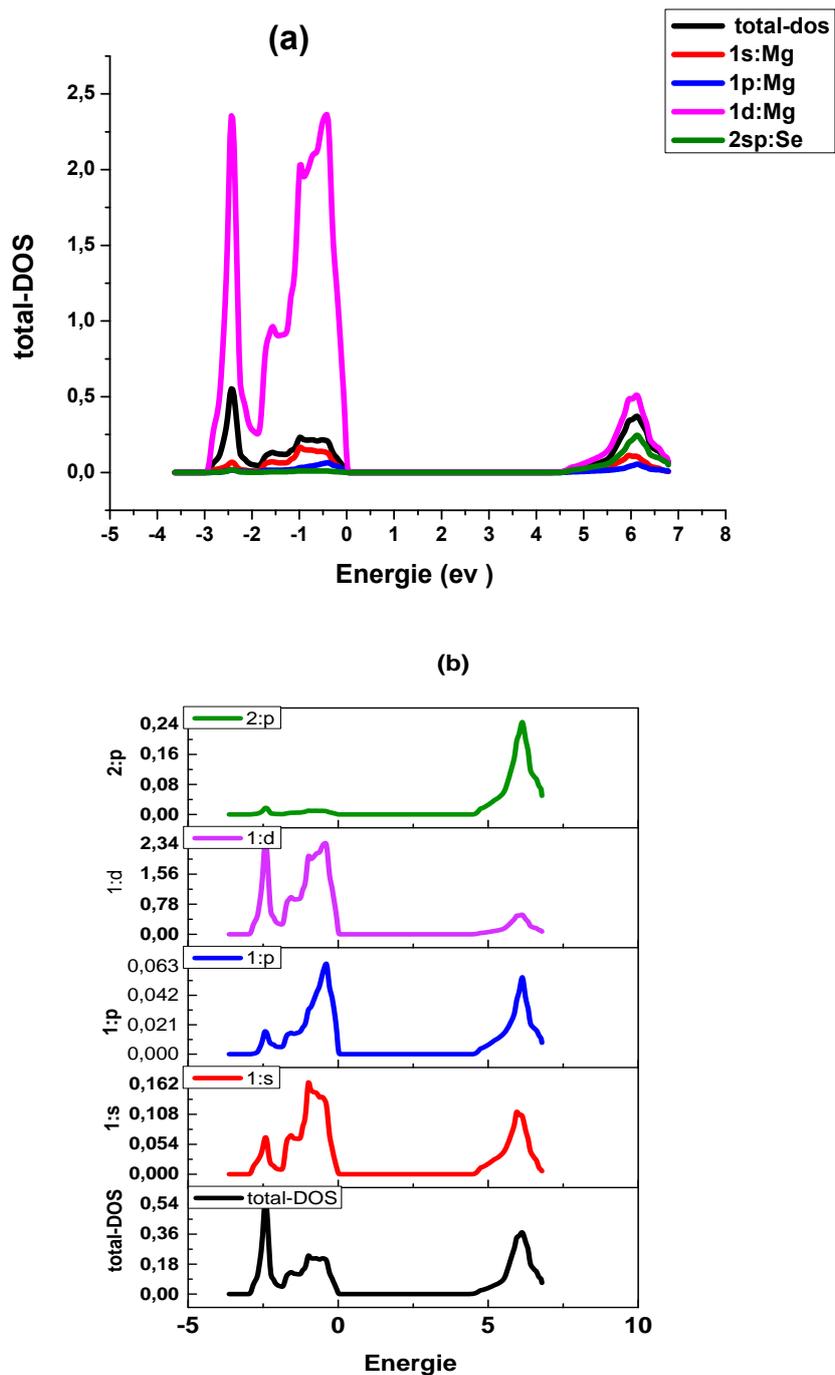


Figure III.1.6: densité totale et partielle du MgSe

III. Partie II : Propriétés structurales et électroniques des ternaires $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$

L'incorporation du Béryllium dans le composé MgSe, peut avoir une multitude de changement sur les propriétés physiques de ces matériaux binaires. .

III.II.1 Propriétés structurales des ternaires $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$

Dans le tableau (III.II.1), nous avons résumé les résultats de calcul des propriétés structurales (constante du paramètre de maille, module de compressibilité et son dérivé) dans la phase Zinc blende des alliages $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ pour les concentration de Béryllium comprises entre 0 et 1.

L'optimisation de l'état d'équilibre pour avoir la constante du paramètre de maille pour l'énergie minimale est représentée sur la figure (III.II.1) dans les cas des approximations LDA et GGA.

Dans les figures (III.II.2) et (III.II.3), on a représentés la variation du paramètre de réseau a et du module de compressibilité B dans la phase zinc blende des alliages ternaires $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ en fonction de la composition x du Béryllium et on remarquons une légère surestimation du paramètre cristallin en passant de la méthode LDA vers la méthode GGA. Par contre la variation du paramètres cristallin en fonction de la concentration x est pratiquement le même quelque soit la méthode utilisée. En effet cette variation est linéaire . Le paramètre cristallin diminue de manière linéaire au fur et a mesure que la concentration x augmente.

Observons maintenant la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x . Ce dernier présente un comportement inverse. En effet, le module de compressibilité augmente lorsque la concentration augmente. Cette variation est plus lente au début et rapide lorsqu'on se rapproche de la valeur $x=1$.

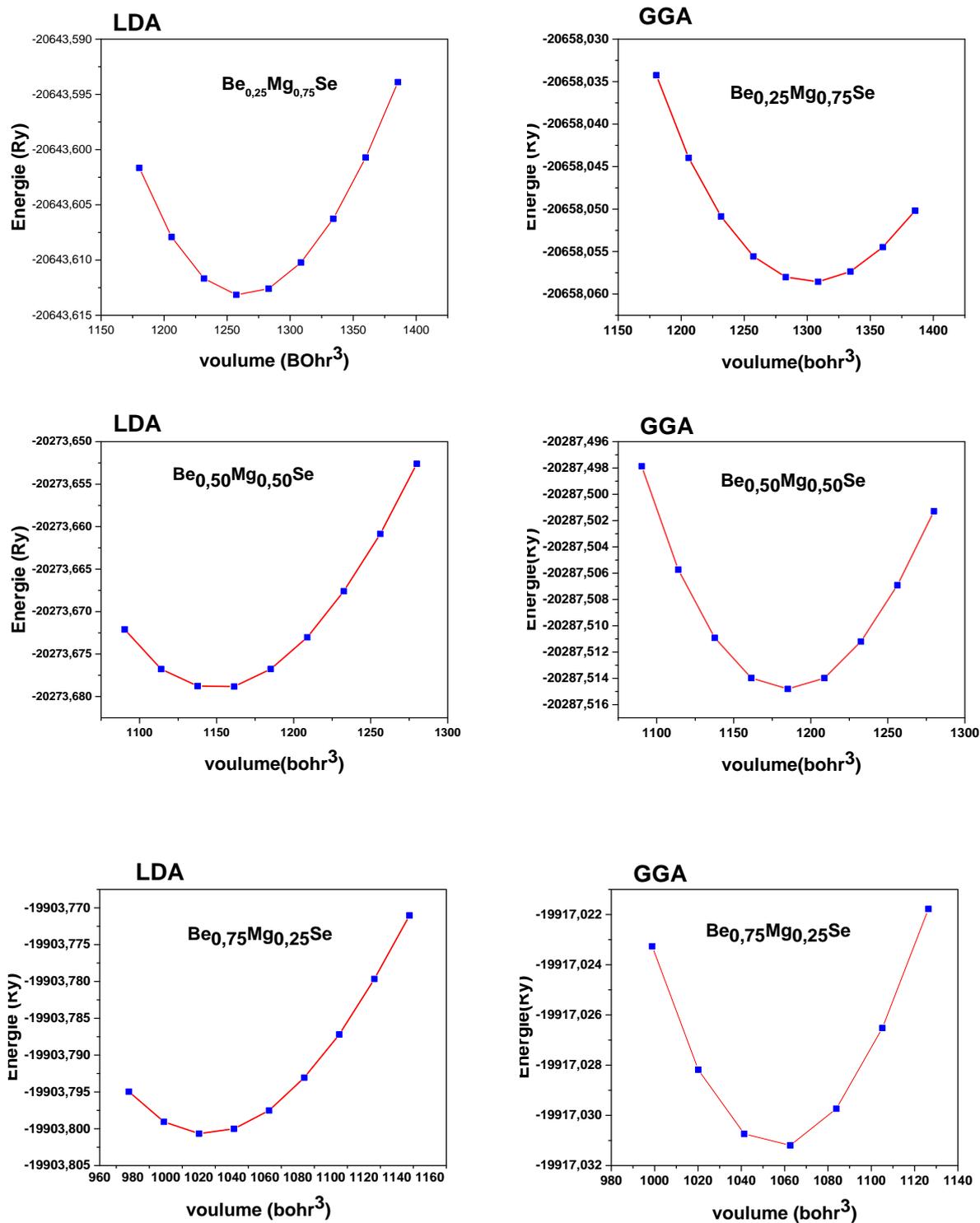


Figure III.II.1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages ternaires $\text{Be}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$, $\text{Be}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Se}$, $\text{Be}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$ avec l'approximation LDA et PBE-GGA.

Tableau III.1: Paramètre du réseau $a(A^0)$ et module de la compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés par les méthodes LDA et PBE-GGA comparés à d'autres données expérimentales et théoriques de l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$

Composition	x	paramètre	Notre travail		Autre travaux théoriques	Expérimental
			LDA	PBE-GGA		
$\text{Be}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$	0.25	$a(A^0)$	5.7199	5.78	/	/
		B(GPa)	55.9167	52.4983	/	/
		B'(Gpa)	4.1776	3.9032	/	/
$\text{Be}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Se}$	0.50	$a(A^0)$	5.5426	5.5999	/	/
		B(GPa)	62.3388	58.6872	/	/
		B'(Gpa)	3.9397	3.5254	/	/
$\text{Be}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$	0.75	$a(A^0)$	5.3349	5.3899	/	/
		B(GPa)	71.9716	67.6332	/	/
		B'(Gpa)	4.1802	4.0657	/	/

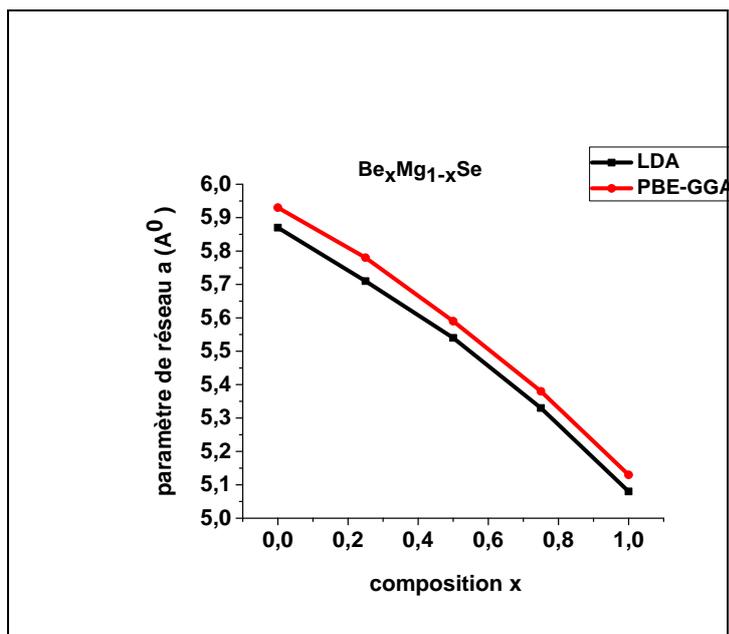


Figure III.II.2 : Variation du paramètre du réseau (a) en fonction de la concentration pour l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ en utilisant l'approximation LDA et GGA.

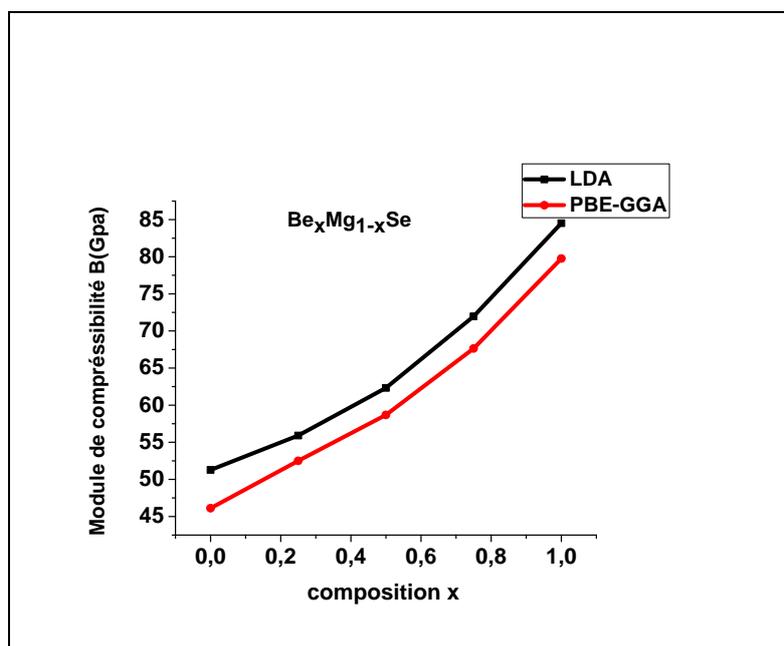


Figure III.II.3: Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration x pour l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ en utilisant l'approximation LDA et GGA.

III. II.2 Propriétés électroniques des ternaires cubiques $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$.

Pour les alliages ternaires, la dépendance de l'énergie de gap en fonction de la concentration de l'alliage, est donnée par :

$$E_g(A_xB_{1-x}C) = x E_g(AC) + (1-x) E_g(BC) - b x (1-x) \quad (\text{III.II.5})$$

Où le facteur de courbure b est le terme qui mesure l'amplitude de la déviation à l'interpolation linéaire (VCA) entre les binaires AC et BC.

III. II.2.1 Structures de bandes

Pour l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$, les calculs des structures de bandes pour toutes les concentrations de Béryllium ont donné un gap direct au point Γ (figure III.II.4). Les gaps d'énergie des composés BeSe, MgSe et l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ sont regroupés dans le tableau (III.II.2) nous avons calculé ses densités d'états partielles et totales ainsi que sa structure de bandes en utilisant les approximations LDA et PBE-GGA mais aussi l'approximation MBJ. Nous avons eu recours à cette dernière car elle donne un résultat plus proche à ceux expérimentaux notamment le gap, et les résultats obtenus sont en accord d'autres calculs .

La structure de bandes calculée par les approximations LDA , PBE-GGA et mBJ montre bien un gap direct pour les alliages ternaires.

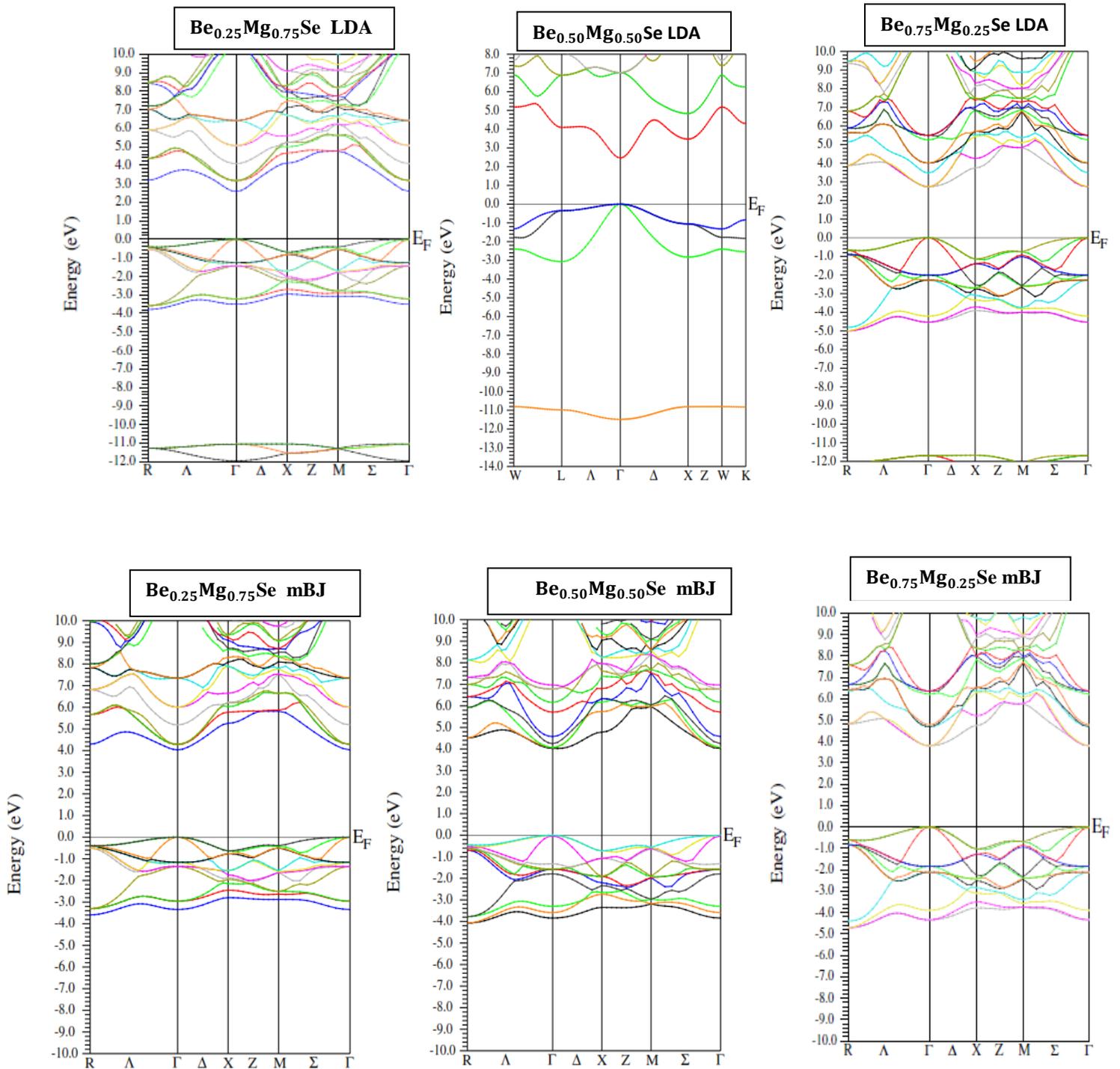


Figure III.II.4 : La structure de bande dans la phase zinc blende de l'alliage $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ calculée par LDA et mBJ

Tableau III.II.2. Calcul d'énergie du gap direct et indirect en (eV) de la phase Zinc blende du ternaire $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$.

Alliage	Gap	Nos calculs			Expé
		LDA	GGA	mBj	
$\text{Be}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.63	2.58	4.28	/
	$E_{(\Gamma-x)}$	4.1	4.11	5.26	/
$\text{Be}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Se}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.92	2.86	4.029	/
	$E_{(\Gamma-x)}$	3.69	3.72	4.78	/
$\text{Be}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.73	2.79	3.79	/
	$E_{(\Gamma-x)}$	3.75	3.78	4.74	/

III. I.2.2 Densité d'état des ternaires :

La densité d'état (**DOS**) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature des propriétés électronique d'un matériau donné. Elle permet d'évaluée la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Nous présentons le calcul de la densité d'état totale et partielle dans la phase Zinc blende des ternaires afin de fournir une explication qualitative de la contribution des états s, p, d et f des trois atomes **Be**, **Mg** et **Se** représentés sur les figures (III.II.5) (III.II.6) et (III.II.7).

Comme dans le cas de **BeSe** et **MgSe** la densité d'état du présente deux régions, la première de la bande de valence est dominée par les états 3p de l'atome **Se** et sa partie supérieure par les états 2s, 2p de l'atome de Mg. Les états 1s et 1p de l'atome **Be** contribuent dans la partie de la bande de valence et même par les états 2s et 2p de l'atome de Mg. La première bande de conduction au point Γ est prédominée par le caractère 1p de l'atome **Be**. Ces figures nous montrent aussi la forte hybridation qui existe entre les états 3p de l'atome **Se** avec les états 1s de l'atome **Be**. Pour les trois ternaires, la densité d'état présente deux régions, la bande de valence est dominée pars les états 1p de Be et 3p de Se et la bande de conduction au point Γ est dominée par le caractère 1p de l'atome **Be** et 3s, 3p de l'atome Se. Cette configuration est similaires pour les trois ternaires avec une lingère différence, voir les figures (III.II.5), (III.II.6) et (III.II.7).

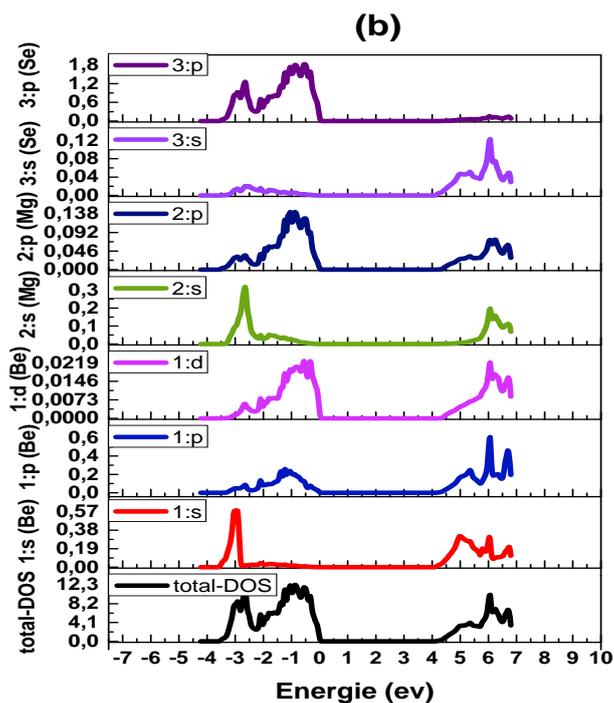
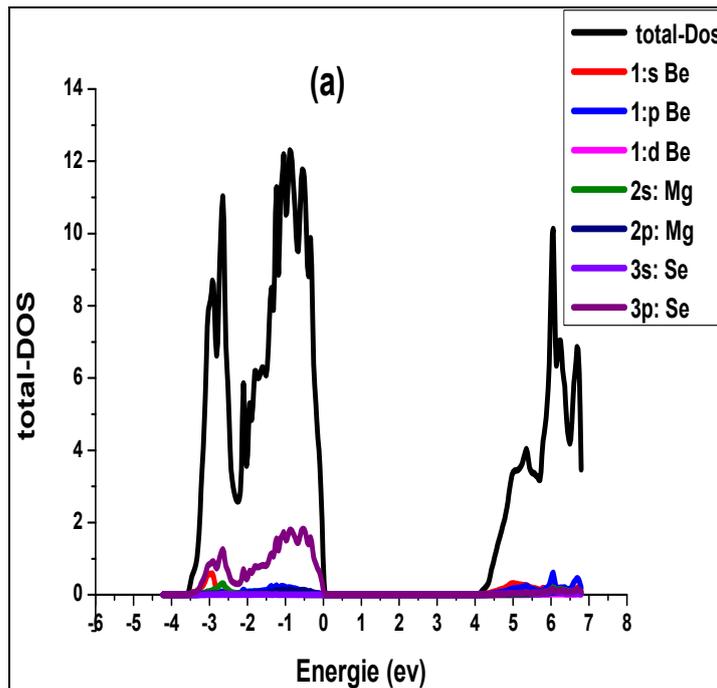


Figure III.II.5: Densités totale et partielle du $\text{Be}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{Se}$.

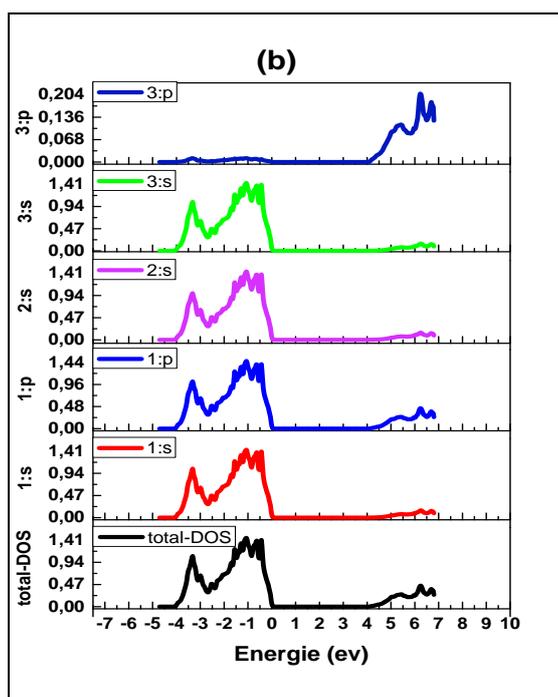
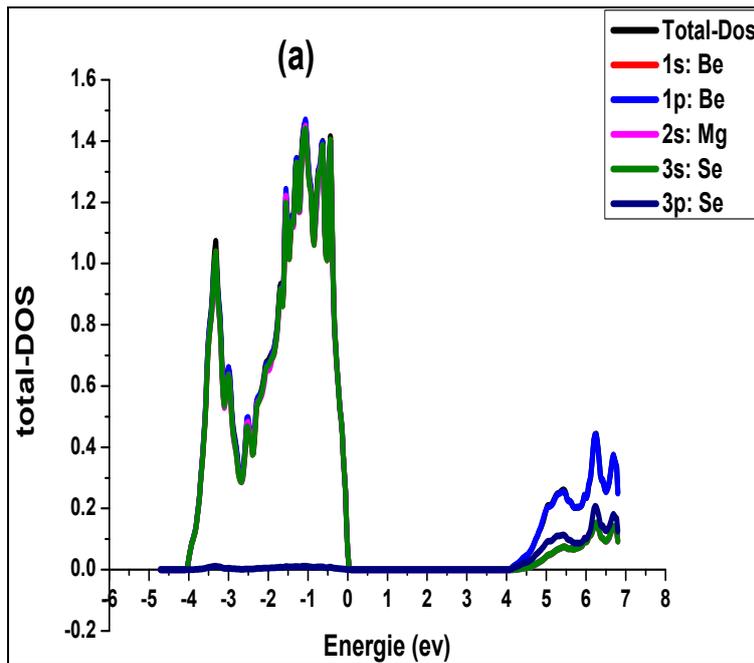


Figure III.II.6: Densités totale et partielle du $\text{Be}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Se}$.

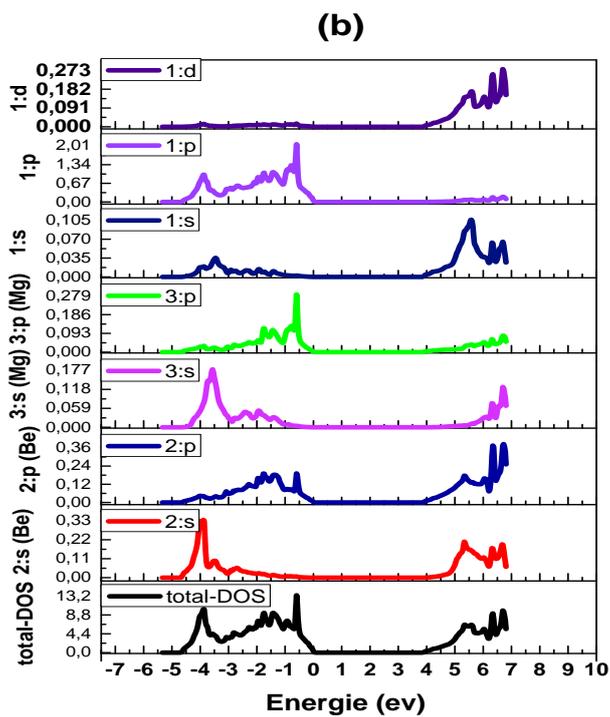
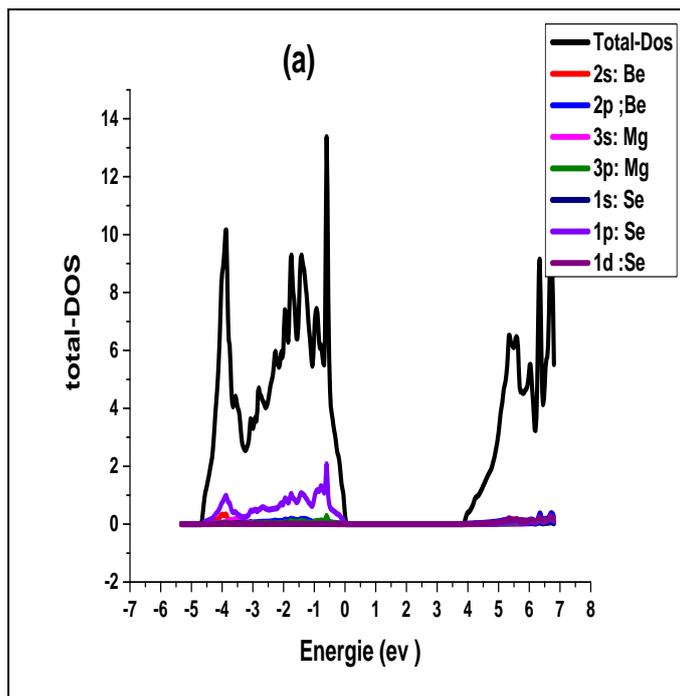


Figure III.II.7: Densités totale et partielle du $\text{Be}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Se}$.

References :

- [X] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. Usa30, 5390, (1944)
- [Y] C. Stampft, C.G. Van De Walle, Phys. Rev. B 59, 5529, (1999).
- [Z] M.B. Kanoun, A.E. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Solid-State El 1601 et 1606, (2004).
- [H] M.E. Sherwin, T.J. Drummond, J. Appl. Phys. **69**, 8423, (1987).
- [1] O.K :Anderson, Phys. Rev b42 (1975) 3060.
- [2]S. Cottenier, Dftand the family of (L)Apw-Methods /A step By step Introduction, K. U. Teuven ([Http://Www.Wien2k.At/Reg_Uer/Textbookb](http://Www.Wien2k.At/Reg_Uer/Textbookb)), (2002).
- [3] P. Blaha, K. Scharz, G.K.H. Madsen, D.K Vasick. Et J .Luitz, Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program For Calculating Crys Properties, Vienna University Of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [4] F.D .Murnrgaghan, Natl. Acad. Sci. Usa 30(1944) .5390
- [5] Wel. Baghdad Li Etude Des Proprietés optoélectroniques Des Semi-Conducteur III-V. A Base De Cadium. Thèse Magister. Telemcen. 2009.
- [6] S. kummel, l. kronil, j.p. perdew, phys. rev. lett. 93 (2004) 213002.
- [7] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, Solid State Commun. 98 (1996) 741.
- [8] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 52 (1995) 7058.
- [9] G. Kalpana, G. Pari, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharyya, Int. J. Mod. Phys. B 12 (1998) 1975.
- [10] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, Nature London 413, 57, (2001).
- [11] S. Duman, S. Bagci, H.M Tutuncu, G.P. Srivastava, Phys. Rev. B. 73, 205201.
- [12] A. Berghout, Thèse de Doctorat, Université de Paul Verlaine-Metz, France, 2007.
- [13] [14] Wilmers, T. Wethcamp, N. Essar, C. Cobet, F. Richter, V. Wagner, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, Phys. Rev. B. 59, 10071, (1999).
- [15] F. Drief, A. Tadjer, D. Mersi, H. Aourag, Catal. Today 89, 343, (2004).
- [16] S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso and R. Giannozzi, Rev. Mod. Phys.73 515, (2001).
- [17] A. Sajid, S.M Alay-E-Abbas, A. Afoq, A. Shaukat, Int. J. Mod. Phys. B, 26, 1250098,(2012).

Conclusion

Conclusion générale :

Au cours de ce mémoire, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques des composés binaires BeSe et MgSe et leurs ternaires $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$ avec les différentes concentrations ($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$) le code Wien2k. Ainsi nous avons pu mettre en exergue le rôle primordial de la structure zinc blende dans l'étude dynamique. Ce mémoire a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et cela par la méthode des ondes planes linéarités (FP-LAPW). Les simulations de type *ab-initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons réalisé une série de calculs *ab initio* pour déterminer diverses propriétés structurales: les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée qui ont montrés une bonne concordance avec les datas expérimentales.

La structure de bandes calculée pour les composés binaires confirme la nature indirecte de la bande interdite tandis que la nature directe dans le cas des ternaires, montrant ainsi leur utilité dans le domaine photovoltaïque. Nous avons aussi représenté leurs densités d'états électroniques afin d'approfondir notre compréhension de la composition chimique de nos composés ioniques.

Résumé

Le but de ce travail est de calculer théoriquement les propriétés structurales et électroniques des alliages semi-conducteurs binaires (MgSe et BeSe) et ternaires $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$. Pour ce faire, on a employés la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA), l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de Becke-Johnson (mBJ) qui ont été utilisées pour calculer les propriétés électroniques, l'effet de la composition sur le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B). Le gap énergétique a été étudié. En général, nos résultats sont en bon accord avec les résultats disponibles. Ce travail constitue une étude théorique sur les alliages ternaires qui attend des confirmations expérimentales.

Abstract

The aim of this work is to theoretically calculate the structural and electronic properties of binary (MgSe and BeSe) and ternary semiconductor alloys $\text{Be}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$. To do this, we used the method of augmented and linearized plane waves as part of the functional theory of DFT density. The exchange and correlation potential are addressed by the generalized gradient approximation (PBE-GGA), the local density approximation (LDA) and the Becke-Johnson approximation (mBJ) which were used to calculate electronic properties, effect of composition on lattice parameter (a), bulk modulus (B). The energy gap has been studied. In general, our results are in good agreement with the results available. This work constitutes a theoretical study on ternary alloys which awaits experimental confirmations.

ملخص

المهدف من هذا العمل هو حساب الخواص البنيوية و الالكترونية للمركبات الثنائية والخليط الثلاثي والتي ترتكز على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا ($FP(LAPW)$) بغية حساب الخواص البنيوية استخدمنا تقريب الكثافة المحلية والتدرج المعمم لأجل حساب كمون التبادل و الارتباط اما بالنسبة لحساب الخواص الكترونية أعلاه استعملنا التقريب mBJ بعد قيامنا بالتركيز على الدراسة البيانية وكذا معامل الانحراف في المنحنيات عموما النتائج المتحصل عليها توافقت مع النتائج الموجودة. على حد علمنا هذه الدراسة النظرية على السبائك الثلاثية لا تزال تنتظر تأكيدا تجريبيا.