

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 : BENAYADA SAMIRA

Melle : TADJER FATIHA

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Nano physique

Thème :

Investigation théorique des propriétés physiques de l'alliage $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

Soutenu le : **06/10/2020**.

Devant le jury

M ^f AMMARI Abdelkader	Grade MCB	Président
Mr: BENABDELLAH Ghلامallah	Grade MCB	Examineur
M ^f HADJI Kouider	Grade MCB	Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE 2019/2020

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout-puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur monsieur Hadji Kouider pour son dévouement, son aide et la pertinence de ses conseils sans lesquels ce travail de mémoire n'aurait pu prendre forme et aboutir.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce modeste travail.

Merci à monsieur Benabdallah pour son aide et ses conseils malgré toutes ses préoccupations.

Pour finir, nous voudrions dire merci à nos familles pour leur soutien, leur encouragement, et surtout de nous avoir permis de réaliser tous nos rêves.

Merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Nous dédions ce travail

A la mémoire de nos pères

*A nos mères que Dieu les gardent pour nous,
qu'elles nous a guidé et encouragé et soutenue tout
le long de nos études.*

A nos chères sœurs et nos frères

A toutes nos amies

A tous nos enseignants tout au long de nos études.

Sommaire

Remerciement	
Dédicaces	
Liste Des Tableaux	
Liste Des Figures	
Liste des Symboles	
Introduction.....	01
Référence	03

CHAPITRE I

Les Chalcogénures de Béryllium

I.1. Introduction	05
I.2. L'intérêt de l'introduction du béryllium Be	06
I.3. Sélénium (Se) et le tellure(Te).....	07
I.4. Les chalcogénures de béryllium	07
I.5. Natures comparée des liaisons ZnX et BeX (X = S, Se, Te)	08
I.6. Configuration électronique des composés.....	09
I.7. Structure cristalline.....	09
I.8. Première zone de Brillouin.....	10
I.8.1. Les points de haute symétrie	11
I.8.2. Les lignes de haute symétrie.....	11
I.9. Composés BeSe et BeTe.....	12
Références	13

CHAPITRE II

Principe de la DFT

II.1. Introduction	16
II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	16
II.3. Approximations fondamentales	17
II.3.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	17
II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock	17

II.3.3. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	18
II.3.3.1. Le théorème de Hohenberg et Kohn	19
II.3.3.2. Approche de Kohn et Sham	20
II.3.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	21
a. Approximation de la Densité locale (LDA)	22
b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	22
Remarques :	23
b.1. Approximation WC-GGA.....	23
II.3.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	24
II.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	25
II.4.1. Introduction	25
II.4.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	26
II.4.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
II.4.2.2. Principe de la méthode LAPW	28
II.4.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	29
II.4.4. Développement en orbitales locales.....	30
II.4.4.1. La méthode LAPW+LO	30
II.4.4.2. Méthode APW+lo	30
II.4.5. Concept de la méthode FP-LAPW	31
II.5. Code de calculs Wien2k :	32
Références	35

CHAPITRE III

Résultats et Interprétation

III.1. Introduction.....	38
III.2. Alliage.....	38
III.3. Classification des alliages	38
III.4. Détails de calcul.....	39
III.5. Composés binaires	39
III.5.1. Propriétés structurales.....	39
III.5.2. Propriétés électroniques.....	42

III.5.3. Densité d'états électroniques	44
III.6. Alliages ternaires	45
III.6.1. Propriétés structurales	46
III.6.2. Propriétés électroniques	48
III.6.3. Densité d'états électroniques	50
Références	53
Conclusion générale.....	56

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
CHAPITRE I : Les Chalcogénures de Béryllium		
Tableau I.1	Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.	09
Tableau I.2	La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés	09
Tableau I.3	Paramètre de maille des composés étudiés.	10
CHAPITRE III : Résultats et Interprétation		
Tableau III.1	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' pour les composants étudiées BeSe et BeTe.	40
Tableau III.2	Comparaison en pourcentage des paramètres de maille a_0 des méthodes utilise à celle de l'expérience	42
Tableau III.3	Valeurs des bandes d'énergies interdites des composés BeSe, BeTe	44
Tableau III.4	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' par rapport à la pression pour l'alliage $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x=0.25, 0.5$ ou 0.75)	47
Tableau III.5	Gaps énergétiques d'alliage $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ calculés par la PBE-GGA, WC-GGA et LDA, et comparés à d'autres valeurs théoriques.	50

Liste des figures

Figure	Titre	Page
CHAPIRE I : Les Chalcogénures de Béryllium		
Figure I.1	Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre.	05
Figure I.2	Courbe des contours de la densité des électrons de valence de BeTe, ZnTe, ZnSe et GaAs	08
Figure I.3	Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées	10
Figure I.4	Zone de Brillouin de la structure zinc-blende	11
Figure I.5	Réseau cristallin de la structure Zinc-blende	12
CHAPITRE II : Principe de la DFT		
Figure II.1	Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité	25
Figure II.2	représentation de potentiel Muffin-Tin -« MT »	26
Figure II.3	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2k</i> .	34
CHAPITRE III : Résultats et Interprétation		
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BeSe, BeTe	41
Figure III.2	Structure de bande des composés BeSe et BeTe en utilisant l'approximation PBE -GGA.	43
Figure III.3	Densités d'états électroniques totale (a) et partielle de l'atome Be (b) et de l'atome Se (c) pour le composé BeSe.	44
Figure III.4	Densités d'états électroniques totale (a) et partielle de l'atome Be (b) et de l'atome Te (c) pour le composé BeTe.	45
Figure III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliges ($\text{BeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{BeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ et $\text{BeSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$) en utilisant PBE-GGA, LDA et WC-GGA	46

Figure III.6	variation du paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour les alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ par les approximations PBE-GGA, WC-GGA et LDA	48
Figure III.7	: Structure de bande de l'alliage $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x=0.25, 0.5$ ou 0.75) en utilisant l'approximation PBE -GGA	49
Figure III.8	Variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration pour $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$	50
Figure III.9	Densités d'états électroniques totale (a) et partielle de l'atome Be (b) , de l'atome Se (c) et de l'atome Te pour les composés $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$. ($x=0.25, 0.5$ ou 0.75)	52

Liste des Symboles

Symboles	Signification
Be-VI	Chalcogénures de Béryllium
BeSe	Sélénures de béryllium
BeTe	Tellure de béryllium
LED	Diodes électroluminescentes
Γ	Centre de la première zone de Brillouin
X	Centre d'une face carrée de l'octaèdre
L	Centre d'une face hexagonale de l'octaèdre
k_x, k_y, k_z	Coordonnées
W	Sommets des faces carrées
Δ	Ligne représente la direction
Σ	Point appartenant au plan de symétrie
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
Ψ	Fonction d'onde du système
ρ_0	Densité de l'état fondamental
$E_{xc}[\rho(r)]$	Energie d'échange et corrélation
$V_{xc}[\rho(r)]$	Potentiel associé
LDA	Approximation de la densité locale
GGA	Approximation du gradient généralisé
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
APW	Augmented Plane Wave
Wien2K	Code
a_0	Paramètre de maille
B	Module de compressibilité
B'	La premier dérivé de module de compressibilité
E_0	Energie totale
V_0	Volume d'équilibre
DOS	Densité d'états électroniques
PDOS	les densités d'états partielles
TDOS	les densités d'états totales

Introduction générale

Introduction générale

La science des matériaux joue un rôle très important dans les développements technologiques et son rôle ne cesse de progresser dans beaucoup de domaines, Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques.

Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique. En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constante diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération [1,2], dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs et les transistors et les diodes laser pulsées. Les chalcogénures de Béryllium Be-VI tels que BeS, BeSe et BeTe 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 [3-5] et ils sont potentiellement favorables 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 possible 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 le module de compressibilité et sa dérivé), électroniques (énergie du gap, la densité d'état électronique (DOS) du composé ternaire $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et une description de leurs propriétés physiques générales (la structure cristalline des composés semi-conducteurs du type II-VI basant sur les atomes (Be, Se 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, électriques) pour les composés binaires (BeSe, BeTe) ainsi que les alliages ternaires $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

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

Références :

- [1] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.
- [2] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6701.
- [3] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [4] S.Asano, N.Yamashita,Y.Nakao, Phys. Status Solidi 89(1978) 663.
- [5] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.

Chapitre I :
Les Chalcogénures de Béryllium

I.1. Introduction :

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les composés d'éléments des colonnes sont des semi-conducteurs permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1 eV excepté pour les chalcogénures de mercure. 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 [1]. **La figure I.1** présente des valeurs du gap en fonction du paramètre de réseau pour quelques exemples de semi-conducteurs binaires.

Les chalcogénures à base de Béryllium appartiennent à la famille des semi conducteurs II-IV. Ces composés se caractérisent par une bande interdite de nature indirecte. Ils sont en effet de bons candidats dans le contexte des efforts dépensés pour élaborer de nouveaux dispositifs optoélectroniques capables d'émettre dans les régions verte et bleue du spectre [2].

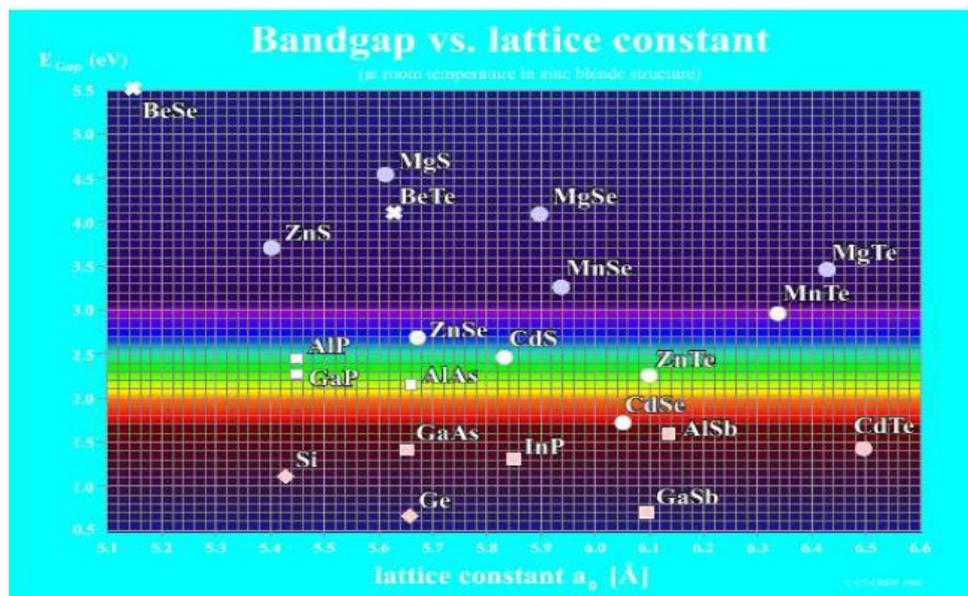


Figure I.1 : Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondant à la région visible du spectre.

I.2. L'intérêt de l'introduction du béryllium Be:

Durant les dernières années, un progrès considérable a été accompli dans le développement de dispositifs émetteurs de lumière de type II-VI à base de séléniure de zinc ZnSe [3]. En optimisant la conception du dispositif ainsi qu'en réduisant la densité de défauts, les diodes laser avec de faibles densités de courant de seuil et une puissance de sortie optique élevée, pourront être fabriquées, émettant dans la gamme spectrale bleue et verte. La durée de vie de ces dispositifs atteint désormais les 100 heures à température ambiante [4], en étant proche d'une éventuelle commercialisation des diodes laser à base de ZnSe pour de premières applications où les sources laser à pulsations pourront être utilisées.

Une approche supplémentaire mais encore tâtonnante, pour améliorer encore la fiabilité des dispositifs à base de ZnSe, est d'utiliser des composés II-VI contenant du béryllium Be. Les séléniures de béryllium BeSe et tellures de béryllium BeTe sont caractérisés par un nombre considérable de lien covalent et une énergie de liaison élevée. Ceci distingue ces matériaux des semi-conducteurs II-VI conventionnels à large gap ionique comme le séléniure de zinc ZnSe, tellures de zinc ZnTe ou les tellures de cadmium CdTe. En plus, le quaternaire de séléniures Se et tellures Te contenant du Be peut se cristalliser de la même manière que le GaAs. L'incorporation du béryllium Be dans des matériaux à base de ZnSe devrait augmenter la covalence, la dureté et l'énergie de liaison du matériau et ainsi, par la même, réduire la dégradation des propriétés optoélectroniques de ces dispositifs.

Récemment, de fines couches utilisant les composants Be ont été fabriquées et caractérisées pour la première fois à l'université de Würzburg. C'est devenu évident que mis à part les aspects concernant les applications, ces matériaux sont aussi très intéressants d'un point de vue fondamental.

L'usage de composés II-IV contenant du Be, à caractères ionique et covalent appariés à ceux des matériaux II-VI, peut être combiné dans des structures à puits quantiques. L'alignement des bandes des éléments de type II du BeTe et ZnSe nous procure une autre liberté dans l'ingénierie des bandes interdites et il est possible d'exploiter des cristaux appariés à des quaternaires à faible polarité sur du silicium. Ces aspects; en plus de la possibilité de fabriquer des dispositifs à base de structures de très bonne qualité avec des bandes d'énergies très large; ouvrent la porte à des recherches fondamentales intéressantes.

Une approche alternative pour résoudre les problèmes existants est l'incorporation du béryllium Be. Récemment, C. Vérié a étudié théoriquement les constantes élastiques des chalcogénures de béryllium. Il en a conclu que les chalcogénures de béryllium sont

prometteuses en ce qui concerne le durcissement du réseau due à leur liaison covalente [5], qui est supposé avoir un impact important sur le défaut de génération et de propagation et par conséquent sur la durée de vie de ces dispositifs. Pour l'estimation des modules de cisaillement, inconnus expérimentalement, une loi semi-empirique a été prise en compte, reliant le module de cisaillement à la covalence des composés, en utilisant les calculs de W.A Harisson basés sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques (C.L.O.A) [6]. Il est prévu que le module de cisaillement du BeSe soit plus grand que celui de GaAs et que les modules de cisaillement de BeTe et BeSe soient considérablement plus grands que ceux de ZnSe.

Il n'y a que très peu de données sur les propriétés de base des composés à base de Be disponibles dans la littérature. Cependant, on peut d'ores et déjà juger d'une chose, à partir des publications existantes, c'est que les chalcogénures de béryllium - dû à leurs bandes interdite et leurs constantes de réseau - sont des matériaux intéressants pour des diodes émetteurs de lumière (LED's) et les diodes laser (LD's). Donc, des composés II-VI contenant du Be ont commencé à être fabriqués par des faisceaux d'épitaxie moléculaire et leurs propriétés systématiquement étudiées.

1.3. Sélénium (Se) et le tellure(Te) :

Le sélénium et le tellure se présentent sous forme de solides gris métallique et gris argenté, respectivement.

Les propriétés chimiques du sélénium sont intermédiaires entre celles du soufre et du tellure. Le tellure, bien que proche du sélénium, est plus basique, plus métallique et plus fortement amphotérique car il a un nombre atomique important. Le tellure est un métalloïde (qui n'est classé ni dans les métaux ni dans les non-métaux) alors que le sélénium (comme le soufre) est classé dans les non métaux.

1.4. Les chalcogénures de béryllium :

Les chalcogénures de béryllium BeX (X = S, Se, 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. Vérié. Bien que les exemples d'application de semi-conducteurs à base de Be; tel que ZnBeSe; dans les dispositifs optoélectroniques se multiplient [7], 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 ZnX est à gap direct et BeX à gap indirect (X=S, Se, Te).

1.5. Natures comparée des liaisons ZnX et BeX (X = S, Se, Te) :

Le béryllium est le plus petit élément de la colonne des alcalino-terreux (colonne II du tableau périodique). A la suite des travaux de Vérié, Wagner et al [8] ont montré récemment de manière quantitative que la substitution du Zn (masse atomique = 65.39) par le Be (masse atomique = 9.01) pour un anion donné (Se (masse atomique = 78.96), Te (masse atomique = 127.60)) a comme conséquences une forte augmentation de la charge accumulée suivie d'un recentrage de la distribution de charge vers le milieu approximatif de la liaison chimique (**Figure I.2**), lui conférant ainsi un caractère covalent marqué. Une explication possible [9] est que la structure électronique du béryllium, exempte d'états de cœur, permet une meilleure hybridation S-p de la liaison inter-atomique que ne le permettent les éléments II plus lourds. En considérant les extrêmes, il faut noter que la distance relative de la charge accumulée aux sites anionique et cationique évolue de la valeur 13/3 dans ZnSe (distribution fortement asymétrique) à 5/3 dans BeTe (distribution quasi-symétrique). La distribution relative à la liaison GaAs est montrée sur la **figure I.2** pour comparaison. On remarque que la distribution relative à la liaison BeTe est similaire à celle de GaAs.

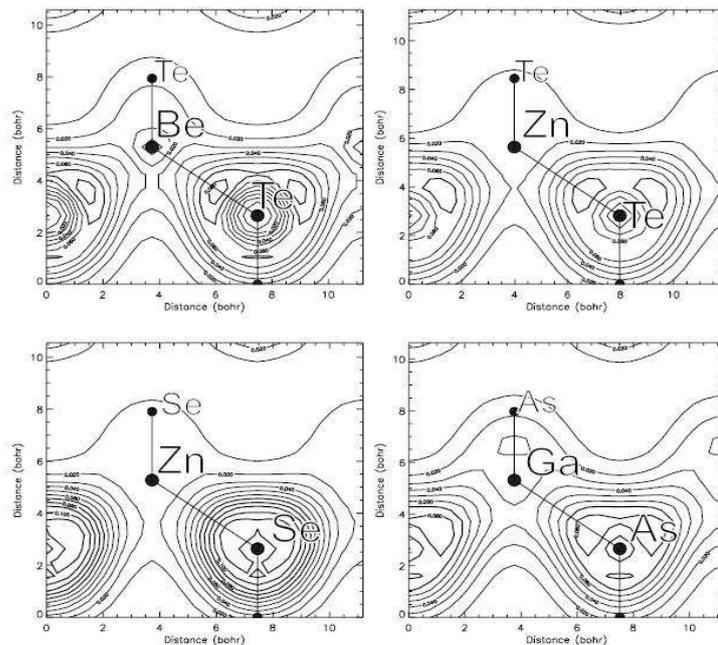


Figure I.2 : Courbe des contours de la densité des électrons de valence de BeTe, ZnTe, ZnSe et GaAs.

I.6. 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) et VIB (S, Se, Te) du tableau périodique de Mendeleïev, comme il est montré dans le tableau suivant :

I-A-B	II-A-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Ca ²⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn ³⁰	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd ⁴⁸	Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg 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
Sélénium (Se)	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
Tellure (Te)	52	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴

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

L'élément II fournit 2 électrons de valence (provenant d'une orbitale s) et l'élément VI en fournit 6 (2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément comme pour tous les semi-conducteurs (IV-IV, III-V, II-VI). Les orbitales atomiques vont alors s'hybrider pour former des liaisons inter-atomiques de type sp³ 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 [10]. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II.

I.7. Structure cristalline :

Les semi-conducteurs II-VI et particulièrement les composés BeSe, BeTe ont une structure cristallographique de type Zinc Blende (Sphalérite) représentée sur la **figure (I.3)**. 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. La maille élémentaire comporte quatre atomes répartis selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$ (T_d). 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_0 , est le paramètre de maille du matériau. Le **tableau (I.3)** récapitule les valeurs de (a_0) dont nous aurons besoin.

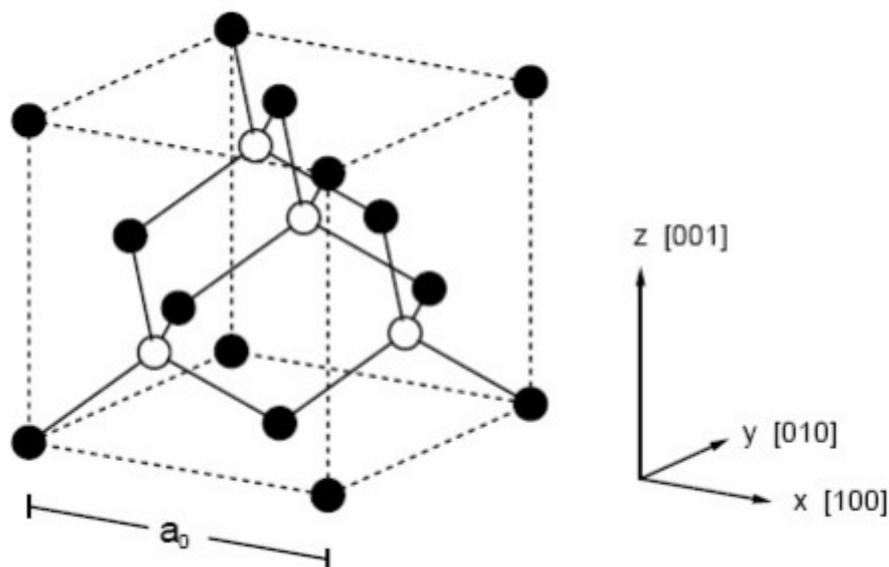


Figure I.3: Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées [11].

Composé	Paramètre de maille a_0 (Å)
BeSe	5.137
BeTe	5.617

Tableau I.3: Paramètre de maille des composés étudiés. [12]

I.8. 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 [13]. 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 [14]. 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.4**), 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 [15].

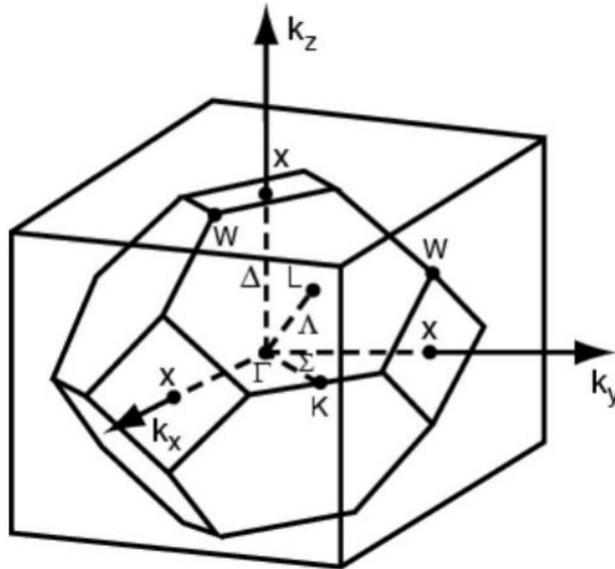


Figure I.4 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

I.8.1 Les points de haute symétrie :

Γ : le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_x = k_y = k_z = 0$.

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

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

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

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

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

$$k_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1)$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées , avec les coordonnées sont :

$$k_W = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1)$$

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 $k_z = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 1)$

I.8.2. Les lignes de haute symétrie :

Δ : cette ligne représente la direction reliant le centre Γ au point X.

Σ : un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : la ligne reliant le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

I.9. Composés BeSe et BeTe :

En raison de la nécessité croissante des semi-conducteurs pour les dispositifs électriques et optiques, les chalcogénures alcalinoterreux AX (A=Ca, Mg, Sr, Be, Ba ; X= O, S, Se, Te) ont été largement étudiées [16]. En particulier, les chalcogénures de béryllium BeS, BeSe et BeTe sont actuellement utilisés comme des matériaux prometteurs pour les diodes laser bleu-vert et laser électroluminescentes [17], et ils sont potentiellement un bon choix pour des applications technologiques en raison de leur dureté [5]. Ils ont aussi des applications dans le domaine des dispositifs luminescents [18,19]. Parmi les chalcogénures alcalinoterreux d'éléments du groupe II^A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), seuls les composés BeS, BeSe et BeTe cristallisent dans la structure zinc blende (B3) (Figure I.5), tandis que BeO et MgTe adoptent la structure wurtzite et le reste ont une structure roksalte. Les composés de Bore BN, BP et BAs sont similaire aux chalcogénures de béryllium présentant dans les conditions ambiantes la même structure cristalline. Les études expérimentales récentes montrent que les chalcogénures de béryllium BeSe, BeTe ont une transition de phase de la structure zinc blende (B3) à la structure NiAs (B8), et le reste ont une transition de phase entre la structure NaCl (B1) et la structure CsCl (B2) [20]. Les résultats expérimentaux récents ont montré une transition de phase de la structure zinc blende (B3) à la structure NiAs (B8) pour les composés BeSe et BeTe sont 56 ± 5 GPa et 39 ± 5 GPa respectivement [12]. Il a été également constaté que ces composés ont fait l'objet de nombreuses études théoriques, qui ont donné des résultats sur la pression de la transition de phase de ces composés pour le composé BeSe : 40, 42 GPa [21] et 42.7 GPa [22] et pour le composé BeTe : 28, 29 GPa [21] et 32.2 GPa [22].

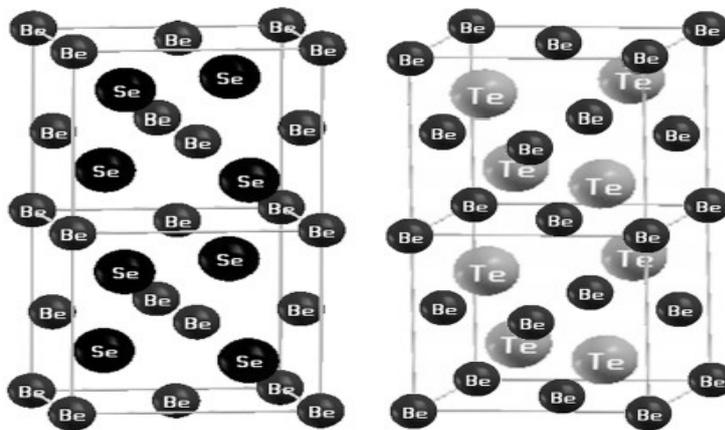


Figure I.5 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

Références :

- [1] CT-CREW. Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, 1996.
- [2] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. Litz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim and U. Lutz, (1997) *Phys. Status Solidi B*202: 645.
- [3] For a comprehensive review on conventional II-VI materials see e.g. II-VI semiconductors, R. L. Gunshot and A. Nurmikko (Ed.), Willardson Beer 1997.
- [4] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, M. Ikeda, *Electronic Letters* 32 (1996) 552.
- [5] C. Verie, in *Semiconductor Heteroepitaxy*, B. Gil and R. -L. Aulombard (Ed.), World Scientific (1995) p. 73
- [6] W. Harrison, in *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover Publications, p.176.
- [7] A. Waag, F. Fischer, K. Schull, T. Baron, H. J. Lugauer, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. keim, G. Reuscher, G. Landwerh, *Appl. Phys. Lett* 70,280 (1997).
- [8] V. Wagner, J. J. Liang, R. Kruse, S. Gundel, M. Keim, A. Waag, J. Geurts, *Phys. Stat. Sol. (b)* 215, 87 (1999).
- [9] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. dePuydt, M. A. Haase, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2127.
- [10] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [11] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [12] H. Luo, K. Ghandehair, R. G. Geene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo, *Phys.Rev. B* 52, (1995) 7058.
- [13] V. Fock, *Z. phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [14] Slater, J. C. (1930), *Rev.* 35, 210.
- [15] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [16] G. Kalpana, G. Pari, A.K. Bhattacharyya, *Int. J. Mod. Phys. B* 12 (1998) 1975.
- [17] A. Waag, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Litz, J. Laubender, U. Lutz, U. Zhender, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Moller, G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 792.
- [18] R. Pandey, S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 211.
- [19] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 66 (1992) 515.
- [20] S.T. Weir, Y.K. Vohra, and A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 4221.

- [21] Y. Al-Douri, H. Baaziz, Z. Charifi, Ali H. Reshak. *Physica B* 407 (2012) 286–296.
- [22] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mujica, *Phys. Status Solidi B* 198 (1996) 439

Chapitre II :
Principe de la DFT

II.1. Introduction :

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

Les méthodes ab-initio sont des techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une association de particules élémentaires, les ions et les électrons en interaction. De nombreux théoriciens ont contribué à l'essor de ces méthodes de calcul, il y a eu parallèlement le développement de l'informatique qui a permis de faire de la simulation numérique avec comme point de départ l'équation de Schrödinger.

II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux + électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

Où :

H : est l'Hamiltonien du système

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre)

E : l'énergie totale du système

L'hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Soit : } H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.3})$$

Avec : i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

Ces formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u.a). ($\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$).
 L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons } T_e.$$

$$-\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} : \text{L'énergie cinétique des noyaux } T_n.$$

$$-\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons } V_{ne}.$$

$$\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons } V_{ee}.$$

$$\sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux } V_{nn}.$$

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

II.3. Approximations fondamentales

II.3.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

La première approximation que nous pouvons faire a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [1], les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons dans le réseau rigide périodique. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{nn} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies et l'équation (II.2) devient :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} \tag{II.4}$$

Alors

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{II.5}$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais, malheureusement la solution de l'équation (II.5) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree [2]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \tag{II.6}$$

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock [3] a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

II.3.3. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème. Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(r)$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $n_0(r)$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de **Hohenberg** et

Kohn [4] ainsi que **Mermin** [5], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron. La théorie de la fonctionnelle densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par **Kohn** et **Sham** [6], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de **Thomas** [7] et **Fermi** [8] en 1927. Bien que leur approximation ne soient pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant cette défaut fut corrigé par Dirac [9] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de **Thomas Fermi** a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

II.3.3.1. Le théorème de Hohenberg et Kohn :

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ où l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.8})$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [4] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{\text{ext}}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (II.8), se basant sur les points suivants :

a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned} E[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{nn}}(\vec{R}) \\ &\equiv F_{\text{HK}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{nn}}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{BO} = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (\text{II.10})$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système (3 N dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(r) d^3r = N_e$. A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$.

II.3.3.2. Approche de Kohn et Sham :

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [6] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'Hamiltonien (II.2), par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{II.11})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissant) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{II.12})$$

E_H l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.13})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.14})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta E_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{II.15})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Ceci nous donne la forme de Kohn Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{II.16})$$

ε_i représentent les valeurs propres, et \hat{H}_{KS} est l'Hamiltonien effectif

$$\hat{H}_{KS}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{II.17})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{II.18})$$

Les équations (II.16)-(II.18) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (II.9)

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_S[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (\text{II.19})$$

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (\text{II.20})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation : $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}$ (II.21)

II.3.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation :

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

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

$\varepsilon_{xc}([n],r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

a. Approximation de la Densité locale (LDA) :

Dans leurs articles originaux, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}([n],r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[n] &= \int n(r)\varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)]d^3r \\ &= \int n(r)\{\varepsilon_{xc}^{ho}[n(r)] + \varepsilon_c^{hom}[n(r)]\}d^3r \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

Le terme d'échange $\varepsilon_{xc}^{ho}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par **Ceperley et Alder (CA)** [10] et ensuite paramétré en différentes formes [11].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

b. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla n|$. Une première approche (GEA) a été introduite par **Kohn et Sham** et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [12]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix

des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [13] :

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r \\ &= \int n(r) \{ \varepsilon_x^{ho}(n) + F_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] \} d^3r \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

où $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [14], Perdew et Wang (PW91) [15] et Perdew, Burke et Ernzerhof [16].

Remarques :

Les propriétés garanties être correctes, par principe, dans la théorie de Kohn et Sham sont la densité et l'énergie, survient ainsi l'interrogation sur la validité des différents résultats concernant les propriétés qui en découlent (en assumant l'exactitude de la fonctionnelle d'échange-corrélation).

- Les valeurs propres issues de la résolution des équations de KS n'ont aucune signification physique, exceptée celle de l'état occupé le plus élevé qui représente l'énergie d'ionisation en signe opposé (-I) [17].
- Cependant, l'utilisation du potentiel et des fonctions propres de KS induit un développement d'expressions de perturbations permettant de déterminer correctement les énergies d'excitation. Une des approches proposées consiste à introduire les états propres comme base pour un calcul multi corps (many-body calculation). Ce dernier a été le thème de calculs **Monte Carlo** [18] et de la théorie de perturbation [19]. Néanmoins, plusieurs travaux théoriques ont montré que dans le cas de plusieurs matériaux, la structure de bandes de KS reste une prédiction plausible des spectres d'énergies expérimentaux. Cependant, l'échec survient quant à l'utilisation des fonctionnelles comme la LDA ou GGA, qui tendent à sous estimer la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées (cas des semi-conducteurs). Dans ce travail on ne peut déroger à la règle.

b.1. Approximation WC-GGA :

Récemment, **Z. Wu** et **R.E. Cohen** (WC) [20] ont proposé une nouvelle approximation (GGA) de la fonctionnelle d'énergie-échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [21]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport (LDA) et (PBE) pour les paramètres de réseau et module de compressibilité de solides. L'approximation (WC) a des caractéristiques intéressantes,

principalement parce que c'est une approximation GGA. La (WC) est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

II.3.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II.1** On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.26})$$

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (**II.27**).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

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

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

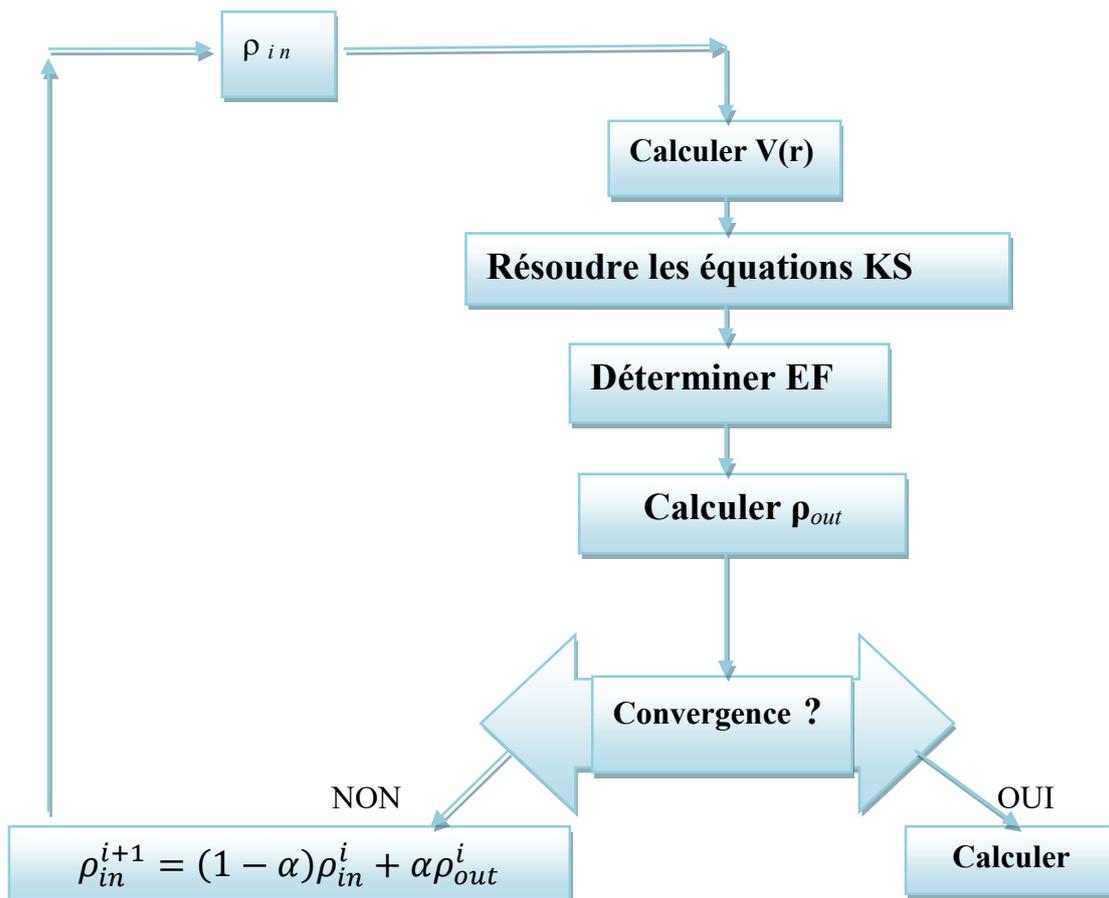


Figure II.1 : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II.4. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

II.4.1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [21,22], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [22,23] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [24]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [25] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.4.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [26,27] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) [28,29]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (APW) et ces motivations dans la méthode (LAPW).

II.4.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [24] 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'onde sont 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_α , 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.2**)

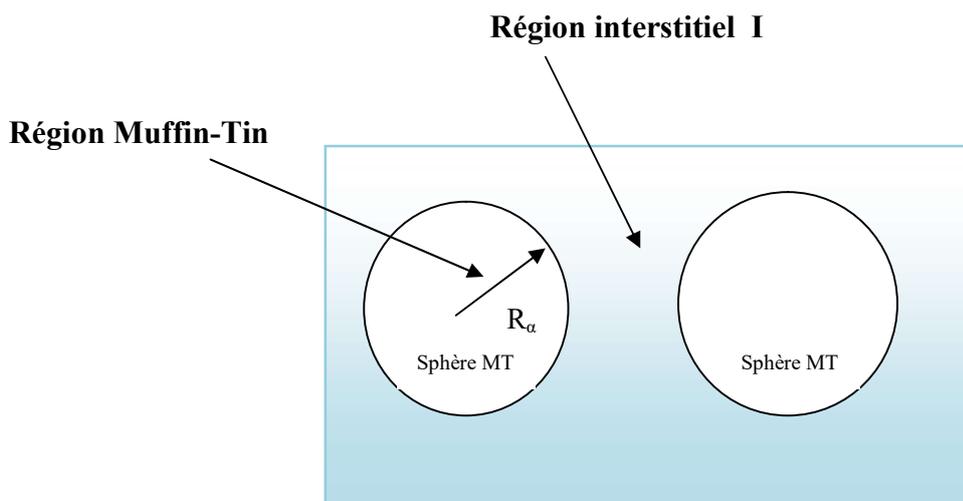


Figure II.2 : Représentation de potentiel Muffin-Tin-« MT »

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.29})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel **Muffin-Tin**. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.25) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [30]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.30})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement. Le chevauchement est construit en utilisant la relation (II-26) et en intégrant par parties. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [30-33]. Il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [34], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.31})$$

Où l'origine est pris au centre de la sphère.

R_α : est le rayon de la sphère.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). En

conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [35] et par Andersen [25]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.4.2.2 Principe de la méthode LAPW :

LAPW [26,27] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode (APW) avec E_l fixe (Equation. II.26). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.32})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode (FP-LAPW) :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui

possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.34})$$

Où $0((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW).

En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode (LAPW).

Takeda et Kubler [36] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (FP-LAPW) standard. Singh [37] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.4.3 Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions d'ondes augmentées U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à chaque état du cœur, et elles sont strictement confinées dans la sphère MT. Malheureusement cette condition n'est pas satisfaite, sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode (APW), alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode (FP-LAPW) exige un choix sensible du paramètre E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont

des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.4.4. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode (LAPW) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [25]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes.

Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [38,39] et les métaux de transition [40,41]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.4.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [37] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.4.4.2. Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode (APW) était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode (LAPW+LO) mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes (APW) et (LAPW+LO) acquièrent toutes les deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh [42] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les

avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO). Cette méthode est appelée « APW+LO » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode (APW). Elle consiste à utiliser une base (APW) standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes (APW) avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode (LAPW+LO) :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (APW+LO) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (APW). C'est moins que dans la méthode (LAPW+LO). On utilise (APW+LO) pour les états qui convergent difficilement (états f ou d, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (APW), et le calcul converge rapidement.

II.4.5. Concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [43] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential » Cette méthode

assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

II.5. Code de calculs Wien2k :

Une implémentation réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz [44]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [45,46], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [47], les oxydes non ferromagnétiques [48] et même les molécules [49].

Le code Wien2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (**Figure II.3**).

NN: est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités 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 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

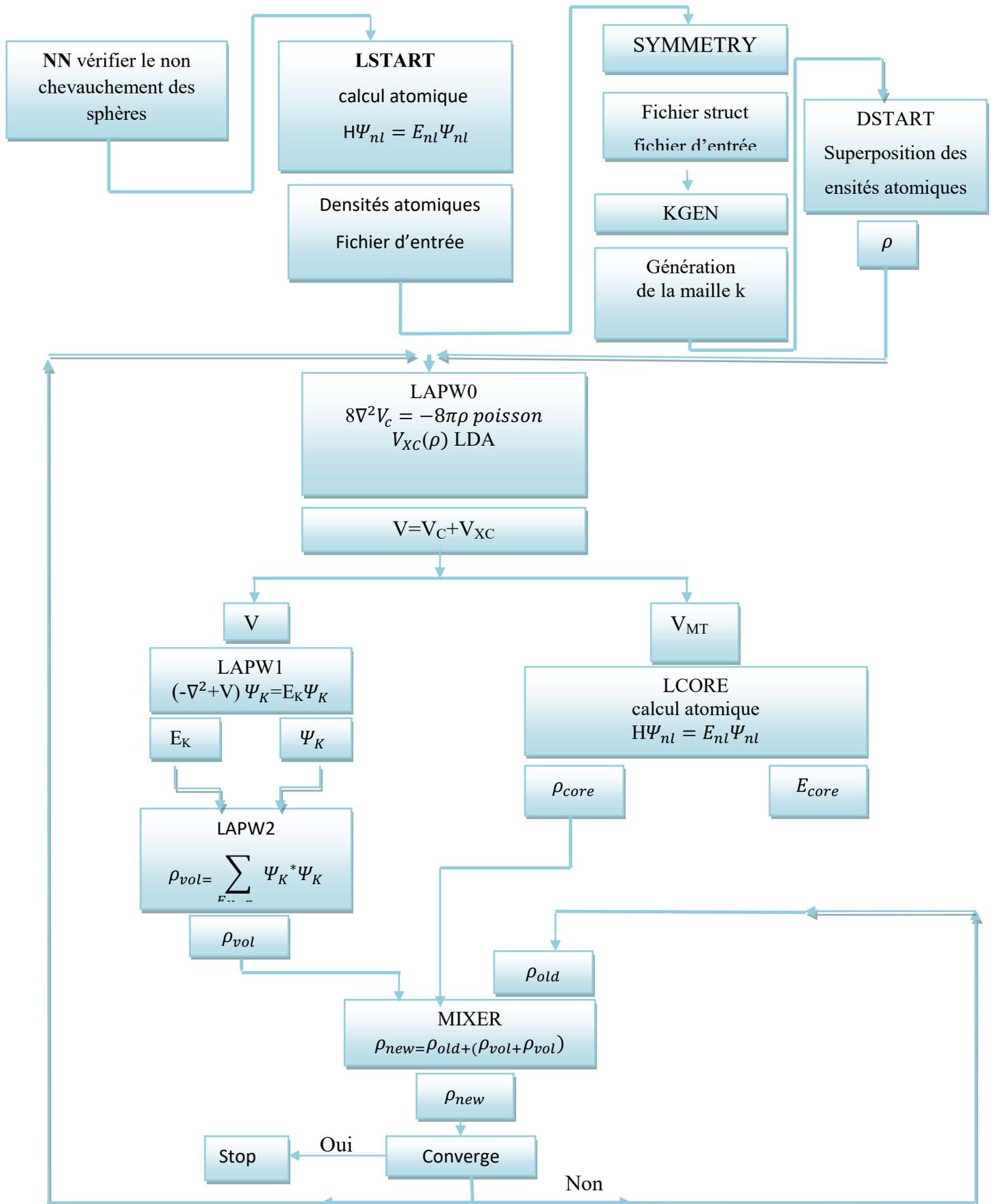


Figure II.3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références :

- [1] M. Born, and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [4] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136:864,1964.
- [5] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* A140 1133, 1965.
- [7] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [8] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [9] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [12] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807,1969.
- [13] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [14] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.
- [17] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, "exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system," *Phys. Rev. A* 30:2745, 1984.

- [18] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, “Quantum Monte Carlo simulations of solids,” *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.
- [19] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, “Quasiparticle Calculations in solids,” *Solid Stat Physics*, 54:1-218, 2000.
- [20] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, (2006) 235116.
- [21] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [22] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. (1965) 8.
- [23] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, (1940) 1169.
- [24] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [25] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [26] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
- [27] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* 4, (1992) 7451.
- [28] O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett* 50, (1983) 697.
- [29] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7, (1974) 1295.
- [30] V. Heine and M. J. G. Lee. *Phys. Rev. Lett* 27, (1970) 811.
- [31] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7, 1295 (1974).
- [32] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112, 685 (1958).
- [33] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16, 5212 (1977).
- [34] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, in *application of multiple scattering theory to Materials Science*, W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. Weaver, *MRS Symposia Proceedings No. 253*, 357 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992).
- [35] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, (1975) 2041.
- [36] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, (1979) 661.
- [37] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 6388.
- [38] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 7451.
- [39] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, (1990) 8858.
- [40] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1441.
- [41] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, (1992) 5849.
- [42] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, (2000) 15.
- [43] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, (1979) 662.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, *WIEN97*. Technical University, Vienna, (1997).
- [45] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [46] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).

- [47] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [48] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [49] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

Chapitre III :
Résultats et Interprétation

III.1.Introduction :

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques, des composés binaires BeSe, BeTe, et leurs alliages ternaires $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 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 et sa dérivée. Ensuite on a fait les calculs des propriétés électroniques (structure de bande, l'énergie de gap et la densité d'état électronique DOS) pour chaque composé. Cependant, ces connaissances passent par une bonne compréhension des propriétés fondamentales de ces alliages.

III.2. Alliage :

D'une manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant deux ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Maintenant, on définit un alliage comme une combinaison d'atomes, ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celle des constituants. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline et l'intérêt pratique des semi-conducteurs ont permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'avantage de ces alliages étend le domaine d'application optoélectronique grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques.

III.3.Classification des alliages :

L'intérêt des semi-conducteurs est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages. On sait par exemple obtenir des alliages binaires, ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

- **Alliage binaire** : est constitué de deux éléments A et B sur la forme AB.
- **Alliage ternaire** : ce type d'alliage est composé de deux éléments binaires AB et AC, l'alliage formé peut être soit :

- **Un alliage ternaire anionique** $\text{AB}_x\text{C}_{1-x}$
- **Un alliage ternaire cationique** $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$

Ces alliages sont caractérisés par le coefficient stœchiométrique x. Ce paramètre permet de faire varier de façon continue les propriétés du matériau, en particulier son gap et son paramètre cristallin qui caractérise la dimension de la maille élémentaire du réseau cristallin.

III.4. Détails de calcul :

Nous avons fait tous les calculs par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW [1]. Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [3], implémentée dans le code Wien2K [2].

Les potentiels d'échange et de corrélation sont traités dans le cadre de l'approximation du Gradient Généralisé (WC-GGA), paramétrées par Wu-Cohen [4]. Cependant, pour les Propriétés électroniques, en plus de l'approximation (WC-GGA), nous avons utilisé L'approximation PBE-GGA et LDA, qui ont été utilisée pour calculer l'énergie du gap. Dans la méthode *FP-LAPW*, la cellule unitaire est divisée en deux régions, une région composée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (*Muffin-tin* sphères) de rayon R_{MT} , et une région interstitielle (la région qui reste). La valeur du rayon *Muffin-tin* R_{α} a été fixée à 1.4, 2.2, 2.3 a.u. pour Be, Se, Te respectivement. Les fonctions de base, 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 cutoff (rayon de coupure) $R_{\alpha}K_{max}=8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère *MT*, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres).

III.5. Composés binaires :

III.5.1. Propriétés structurales :

Dans le calcul ab-initio La première étape importante 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' , 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** [5] qui est donnée par l'expression suivante

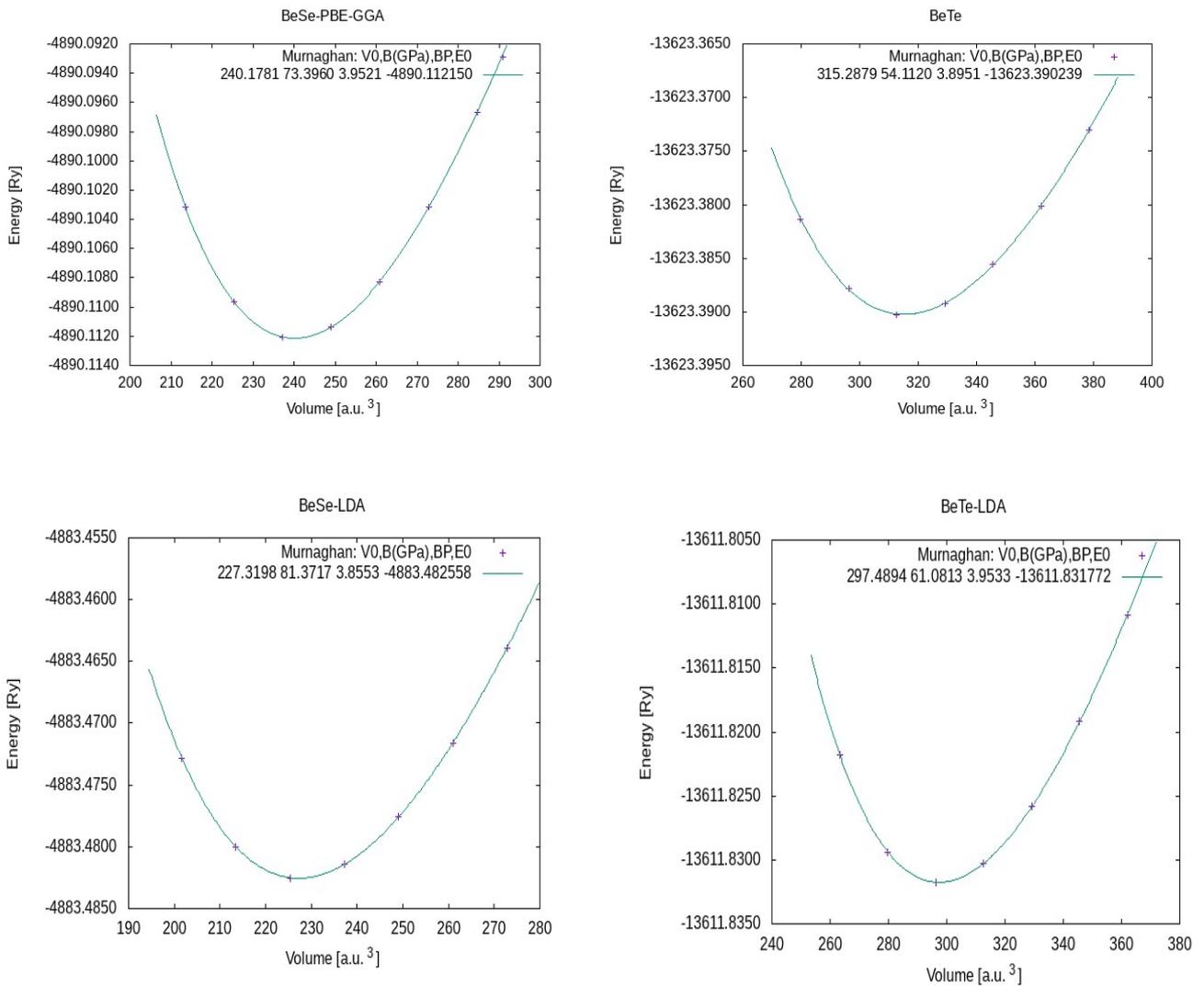
$$E(v) = \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B_0 - 1} - 1 \right] + \text{cste} \quad (\text{III.1})$$

B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre 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 BeSe, BeTe, obtenues en utilisant les approximations PBE-GGA, WC-GGA et LDA sont illustrées par la **figure (III.1)**.



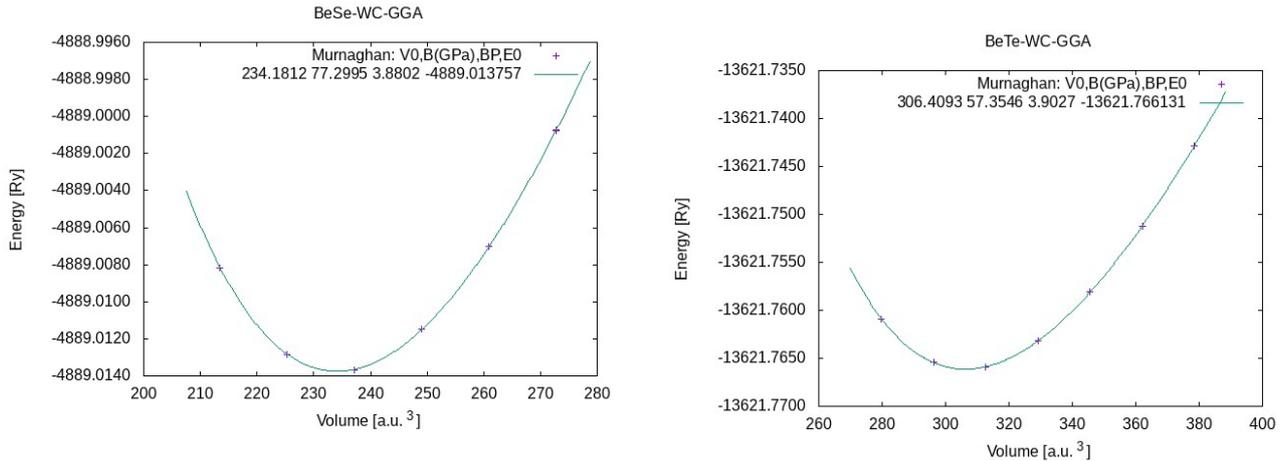


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BeSe, BeTe

Les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivée par (les approximations PBE-GGA, WC-GGA et LDA) sont rassemblés dans le **tableau (III.1)**. Nous avons ainsi inclus dans le tableau les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

		Nos calculs			Autres calculs		Exp
		PBE-GGA	LDA	WC-GGA			
BeSe	a_0 (Å)	5.22	5.12	5.17	5.17 ^d	5.13 ^c	5.137 ^a
	B(GPa)	72.79	80.7	76.93	74.97 ^d	82.2 ^c	92 ^a
	B'	4.08	4.01	4.01	4.02 ^d	-	4 ^b
BeTe	a_0 (Å)	5.71	5.60	5.66	5.66 ^c	5.64 ^f	5.617 ^a
	B(GPa)	53.66	60.55	57.30	57.66 ^c	60.87 ^f	66.8 ^a
	B'	4.05	4.15	4.25	6.21 ^c	3.33 ^f	4 ^b

^aRef[6], ^b ref [7], ^c Ref [8], ^d ref [9], ^e ref [10], ^f ref [11]

Tableau III.1: Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' pour les composants étudiées BeSe et BeTe.

Comparaison en pourcentage des paramètres de maille a_0 des méthodes utilise à celle de l'expérience sont rassemblés dans le **tableau III.2**.

En comparant nos résultats des paramètres de maille calculés par les approximations PBE-GGA, WC-GGA et LDA avec les valeurs expérimentaux, on retrouve le comportement habituel de la surestimation du paramètre du réseau et de la sous-estimation du paramètre de compressibilité.

On constate une surestimation avec une différence d'ordre 1.6% ,0.6% et 1.6% ,0.76% (PBE-GGA et WC-GGA), et de la sous-estimation du paramètre de compressibilité avec une différence d'environ (20% ,12%et 16%) et (19%,9% et 14%) pour les composés BeSe et BeTe respectivement. Nos résultats ont donc une cohérence interne. D'autre part, les valeurs prédites par nos calculs FP-LAPW sont raisonnablement proches des valeurs prédites par d'autres calculs.

Matériaux	Méthodes	Référence	Pourcentage (%)
BeSe	PBE-GGA	Nos calculs	1.6 (surestimation)
	LDA		0.33 (sous-estimation)
	WC-GGA		0.6 (surestimation)
BeTe	PBE-GGA	Nos calculs	1.6 (surestimation)
	LDA		0.3 (sous-estimation)
	WC-GGA		0.76 (surestimation)

Tableau III.2 : Comparaison en pourcentage des paramètres de maille a_0 des méthodes utilisées à celle de l'expérience

III.5.2. Propriétés électroniques :

La connaissance de la structure de bandes d'un semi-conducteur est essentielle pour l'étude des transitions optiques et les photoémissions ainsi la réalisation des dispositifs en optoélectronique. Un des points important 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 en centre de zone de Brillouin Γ , 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 de k , le semi-conducteur est à gap indirect.

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires. En physique de solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, les énergies de gap (E_g), les densités d'états. Dans notre étude, nous avons calculés les bandes d'énergies des composés binaires BeSe, BeTe le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant les trois approximations (PBE-GGA),(WC-GGA) et (LDA). Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de trois approximations ont presque la même allure, c'est pour ceci que seulement les courbes obtenues en utilisant la (LDA) sont illustrées dans la **figure (III.2)**. À partir de ces courbes, nous pouvons remarquer que pour les composés BeSe

et BeTe, le maximum de la bande de valence est situé au point de symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie X. Par conséquent, **BeSe et BeTe possèdent un gap indirect suivant la direction ($\Gamma \rightarrow X$)**

Du point de vue purement atomique on constate que sur l'échelle des énergies le niveau des orbitales atomiques p des chalcogènes Se et Te se situent en dessous du niveau p du béryllium. Ces niveaux se rapprochent de plus en plus de celui du béryllium lorsqu'on passe de S à Te. Comme les niveaux p du béryllium contribuent essentiellement à la bande de conduction et les niveaux p des anions à la bande de valence, on observe une décroissance de la bande interdite en allant de BeS à BeTe. La même tendance a été constatée pour les autres composés II-VI [12].

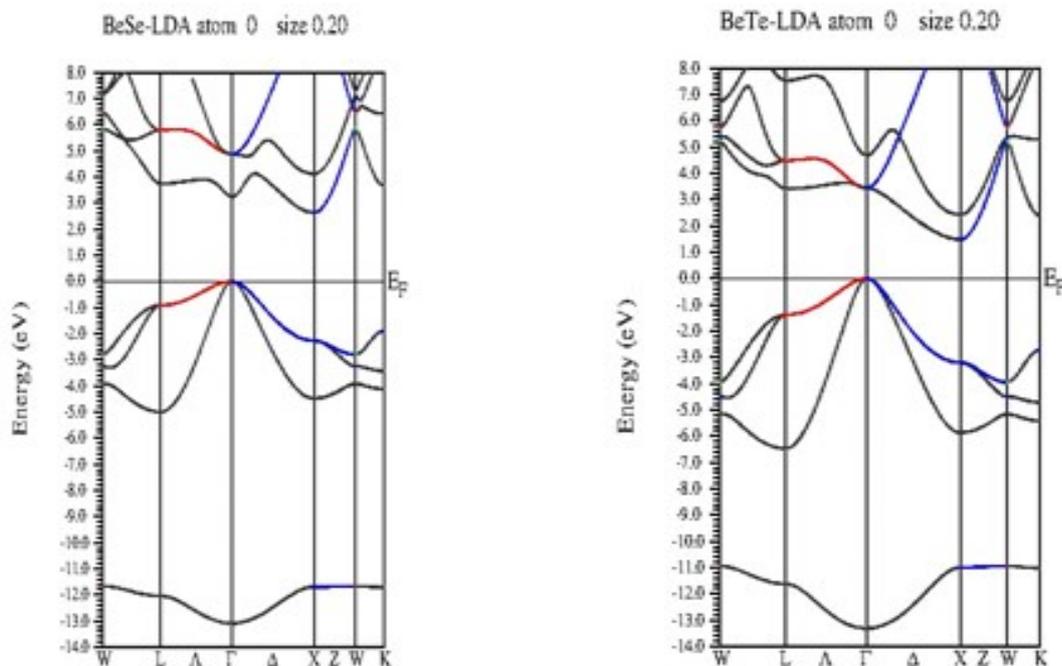


Figure III.2 : Structure de bande des composés BeSe et BeTe en utilisant l'approximation LDA.

Les résultats des gaps d'énergies obtenues par les trois approximations PBE-GGA, WC-GGA et LDA sont rassemblés dans le **tableau (III.3)**, et ils sont comparés avec les données expérimentales et les résultats des autres travaux théoriques.

Les valeurs obtenues sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles, différence qui est attribuée à la forme simple de l'approximation GGA quelle que soit la méthode de calcul utilisée. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par l'absence du terme non-local dans le potentiel d'échange-corrélation utilisée

dans le formalisme de la fonctionnelle densité (DFT) [13] ainsi que de sa non dépendance en énergie.

		Nos calculs			Autre calcul		Exp
		PBE-GGA	LDA	WC-GGA			
BeSe	Γ - Γ	4.11	3.24	3.95	4.37 ^d	4.04 ^f	5.5 ^b
	Γ -X	2.65	2.64	2.51	2.63 ^d	2.31 ^f	4.5 ^a
BeTe	Γ - Γ	3.18	3.44	3.11	4.2 ^e	3.28 ^f	4.53 ^c
	Γ -X	2.15	1.48	2.04	2.60 ^e	1.6 ^f	2.7 ^a

^aRef [14], ^bRef [15], ^cRef [16], ^dRef [17], ^eRef [18], ^fRef [19]

Tableau III.3 : Valeurs des bandes d'énergies interdites des composés BeSe, BeTe

III.5.3 Densité d'états électroniques :

La densité d'état 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 des 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*.

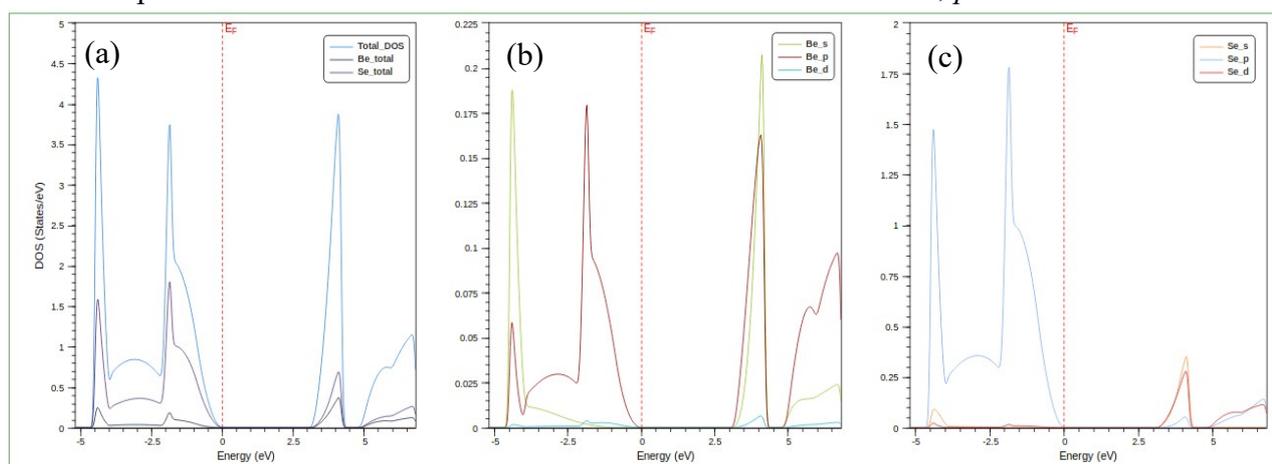


Figure III.3 : Densités d'états électroniques totale (a), partielle de l'atome Be (b) et de l'atome Se (c) pour le composé BeSe.

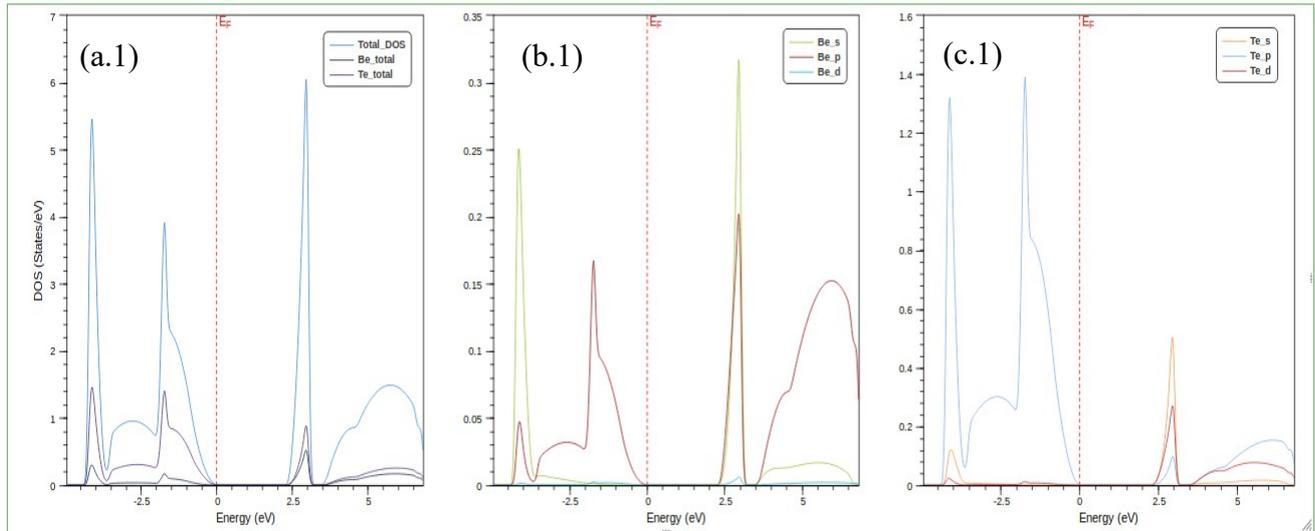


Figure III .4 : Densités d'états électroniques totale (a.1), partielle de l'atome Be (b.1) et de l'atome Te (c.1) pour le composé BeTe.

Pour les composés BeSe et BeTe nous pouvons voir deux régions: la première est située dans la bande de valence (BV) au-dessous du niveau de Fermi entre -4.5 et 0.0 eV et elle est dominée par l'orbitale p de l'anion Se(4p) et Te(5p) (figure c ,c.1 respectivement) , avec une faible participation de caractère p du béryllium au sommet de la bande et une faible contribution des états s du béryllium au bas de la bande(figure b, b.1), la seconde région, observée dans la bande de conduction (BC) au-dessus du niveau de Fermi, résulte d'une ensemble d'orbital 3d,4p et 5s,5d de l'anion Se et Te respectivement et une faible contribution des états 2s de Be .

III.6. Alliages ternaires :

Dans la science des matériaux, les alliages semi-conducteurs ternaires présentent une large gamme de propriétés physiques qui peuvent être modélées en fonction de la composition et selon les nécessités de certaines applications [20]. Ils sont plus utilisés pour leurs structures de bandes notamment la variation de leurs gaps énergétiques en fonction de la concentration. Récemment, les alliages ternaires II-VI de la forme $A_{1-x}B_xC$ ont eu un intérêt important en technologie à cause de leurs multiples applications [21-22].

Comme deuxième étape dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques telles que les propriétés **structurales** et **électroniques** d'alliage ternaire $BeSe_xTe_{1-x}$,

III.6.1 Propriétés structurales :

La structure atomique des alliages est importante pour la compréhension de ses propriétés, dans la quelle l'énergie de gap et la constante de réseau sont les paramètres clés. La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux d'alliage ternaire $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, consiste à évaluer l'énergie totale calculée pour différents volumes autour du volume d'équilibre et pour chaque concentration $x= 0.25, 0.5$ ou 0.75 . Puis elles sont ajustées aux valeurs $E(V)$ à l'aide de l'équation du Murnaghan [23]. La figure suivante illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois ternaires ($\text{BeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{BeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ et $\text{BeSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$).

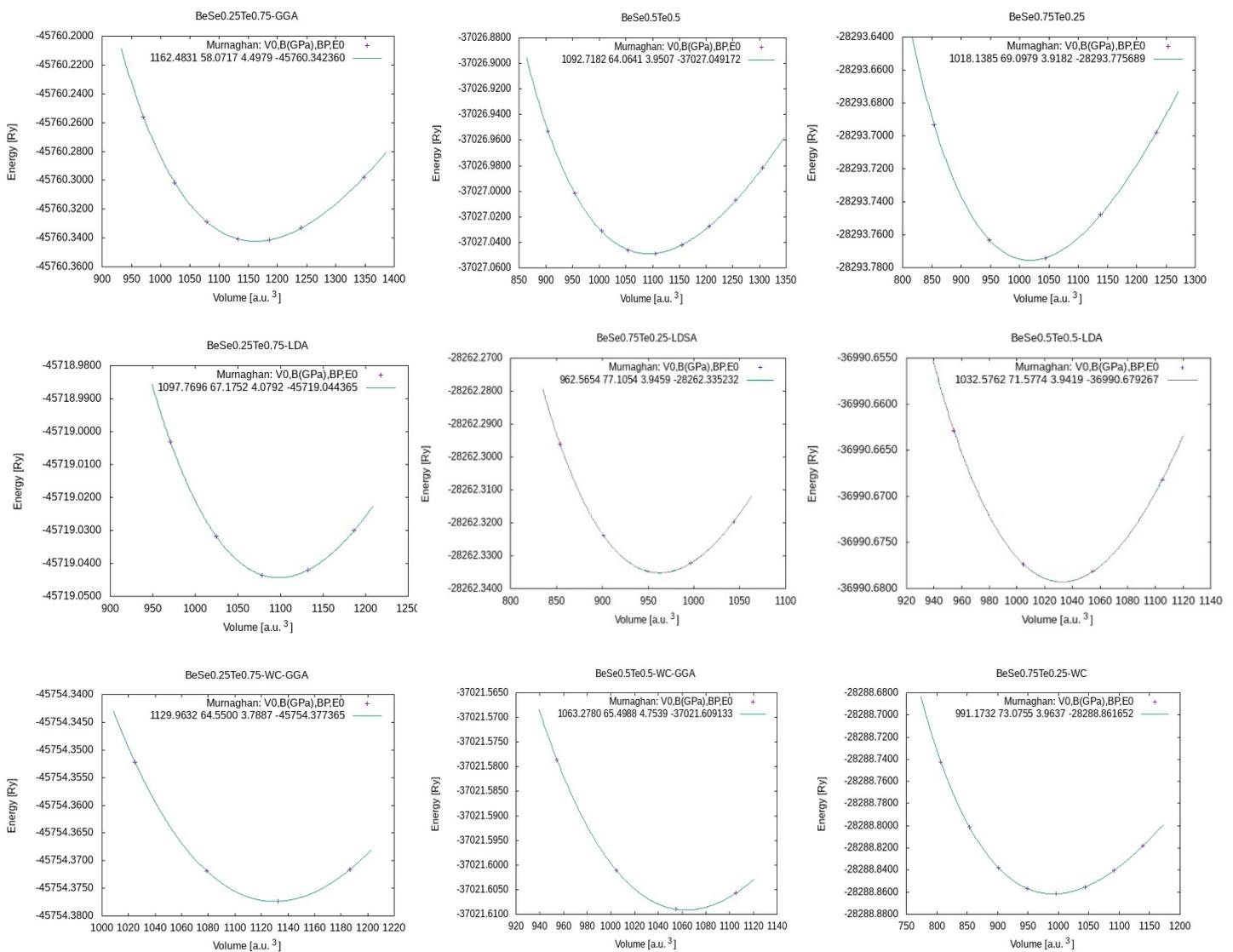


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages ($\text{BeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$, $\text{BeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ et $\text{BeSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$) en utilisant PBE-GGA, LDA et WC-GGA.

L'ensemble des résultats **théoriques disponibles** des paramètres structuraux des alliages ternaires à savoir le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont rassemblés dans le tableau (III.4), on retrouve une surestimation légère par L'approximation GGA et sous-estimation par LDA, Nous avons constaté que nos valeurs calculées pour les alliages ternaires sont en excellent accord avec les valeurs calculées par d'autres méthodes théoriques. On note que les résultats expérimentaux pour ces alliages sont indisponibles dans la littérature.

		PBE-GGA	Nos calculs LDA	WC-GGA	Autres calculs	
BeSe _{0.25} Te _{0.75}	$a_0(\text{Å})$	5.56	5.45	5.51	5.519 ^a	
	$B(\text{GPa})$	61.09	66.91	64.47	64.34 ^a	
	B'	3.55	3.95	3.67		
BeSe _{0.5} Te _{0.5}	$a_0(\text{Å})$	5.45	5.34	5.40	5.405 ^a	5.443 ^b
	$B(\text{GPa})$	63.09	71.39	65.52	67.53 ^a	66.26 ^b
	B'	3.89	3.91	4.5		
BeSe _{0.75} Te _{0.25}	$a_0(\text{Å})$	5.32	5.22	5.27	4.967 ^a	
	$B(\text{GPa})$	68.48	76.8	72.32	74.01 ^a	
	B'	3.79	3.84	3.77		

^a Ref [24], ^b Ref [25]

Tableau III.4 : Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B ainsi que sa dérivée B' par rapport à la pression pour l'alliage BeSe_xTe_{1-x} (x=0.25, 0.5 ou 0.75)

Les résultats de l'étude du paramètre de réseau et le module de compressibilité optimisé en fonction de la concentration (x) pour les alliages BeSe_xTe_{1-x}, sont indiqués dans la **figure III.7**. On constate que les courbes varient presque linéairement avec les concentrations (x) (**figure III.7.a**) montrant ainsi une concordance entre les calculs *DFT* et la loi de *Végard* [26] qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage. La **figure III.7.b** illustre la dépendance en composition (x) du module de compressibilité. Cette variation est comparée à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) (Linear Concentration Dependence).

Une déviation positive par rapport à LCD de l'alliage BeSe_xTe_{1-x} a été observé, L'écart à la linéarité par rapport à la LCD est attribué à la différence des modules de compressibilité des composés binaire parents. On remarque aussi que, la variation du module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la concentration (x) de l'atome (Se). Et par conséquent, quand x varie de 0 à 1, ces alliages deviennent compressibles.

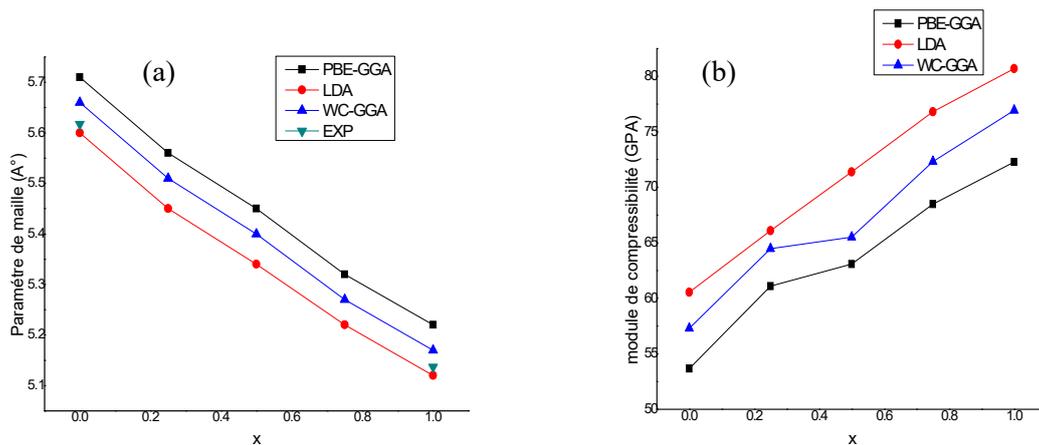


Figure III.6 : Variation du paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration x pour les alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ par les approximations PBE-GGA, WC-GGA et LDA.

III.6.2. Propriétés électroniques :

Dans cette section, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, ainsi on a calculé les structures de bande électronique et les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS), en utilisant les approximations PBE-GGA, WC-GGA et LDA.

Pour ces alliages, les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs. Les résultats obtenus pour les concentrations $x= 0.25, 0.5$ et 0.75 sont rassemblés dans le tableau (III.5) et les structures de bande des alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ sont illustrées sur la figure III.7 et il est à noter que les gaps calculés pour cette alliage sont directs et dans la direction $(\Gamma-\Gamma)$. En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, il apparaît du tableau (III.5) que les valeurs des gaps calculés par notre méthode sont en bon accord avec les autres travaux publiés par rapport à l'approximation (PBE-GGA).

A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant ces alliages n'est disponible dans la littérature.

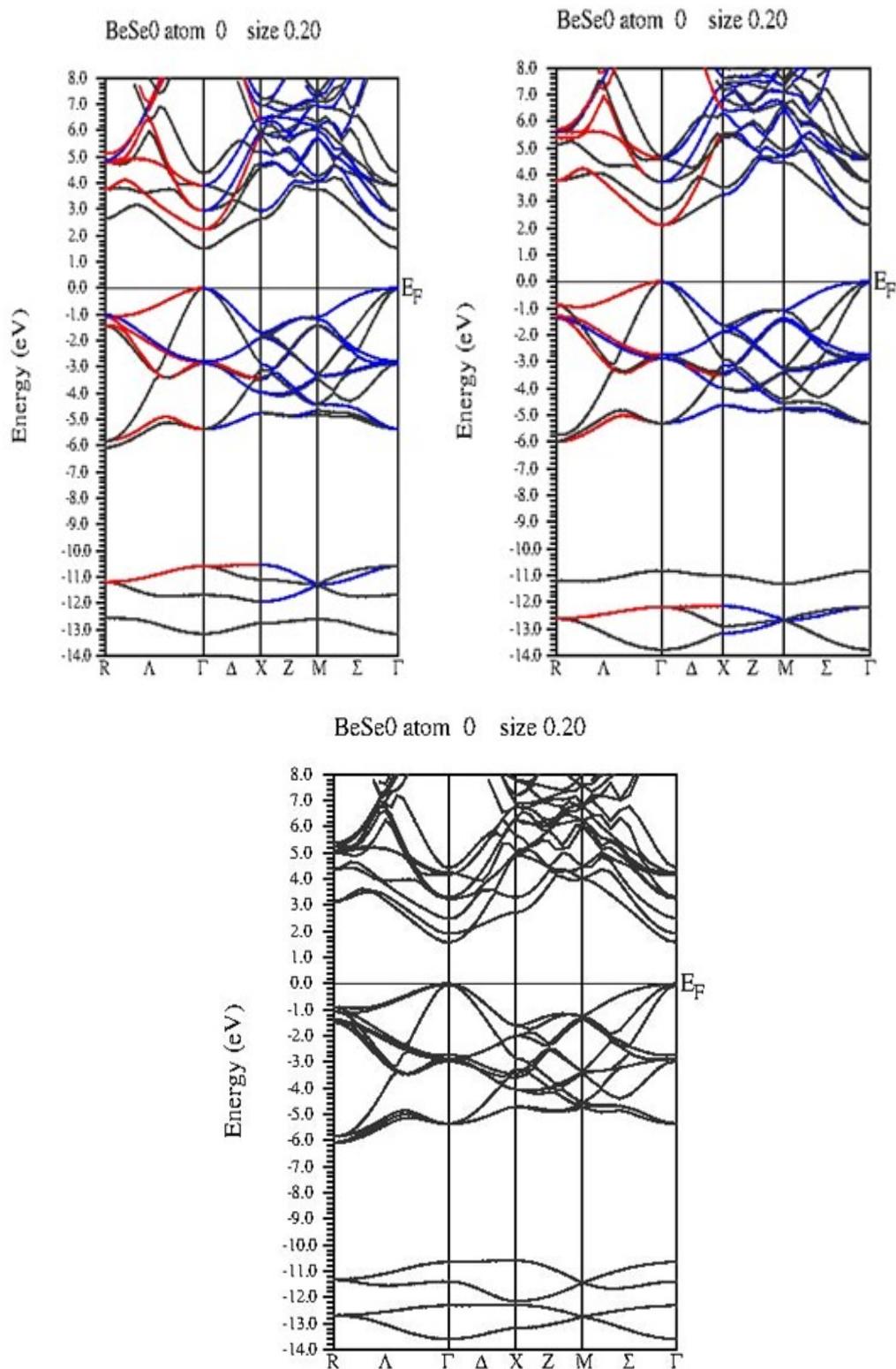


Figure III.7 : Structure de bande de l'alliage BeSe_xTe_{1-x} (x=0.25 ,0.5 ou0.75) en utilisant l'approximation PBE-GGA.

		Nos calculs			Exp	Autre calcul
		PBE-GGA	LDA	WC-GGA		
BeSe _{0.25} Te _{0.75}	Γ - Γ	1.51	1.42	1.40	////////	1.541 ^a 2.45 ^b
	Γ -X	2.63	2.58	2.58	////////	
BeSe _{0.5} Te _{0.5}	Γ - Γ	1.67	1.57	1.55	////////	0.71 ^a
	Γ -X	2.76	2.71	2.71	////////	2.69 ^b
BeSe _{0.75} Te _{0.25}	Γ - Γ	2.111	1.98	1.98	////////	2.094 ^a
	Γ -X	3.24	3.17	3.18	////////	

^a Ref[24], ^b Ref[18]

Tableau III.5 : Gaps énergétiques d’alliage BeSe_xTe_{1-x} calculés par la PBE-GGA ,WC-GGA et LDA, comparés à d’autres valeurs théoriques.

Le traçage de la variation du gap énergétique en fonction de la concentration en allant de (x=0) vers (x=1) pour l’alliage BeSe_xTe_{1-x} est illustré sur la **figure (III.9)** pour l’approximation (PBE-GGA). On constate que la courbe du gap énergétique varie de manière non linéaire avec l’augmentation de x.

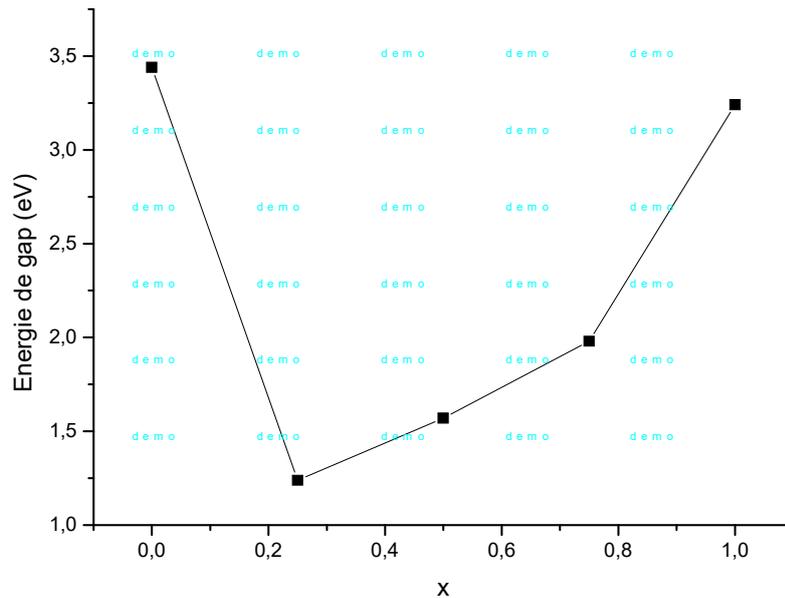
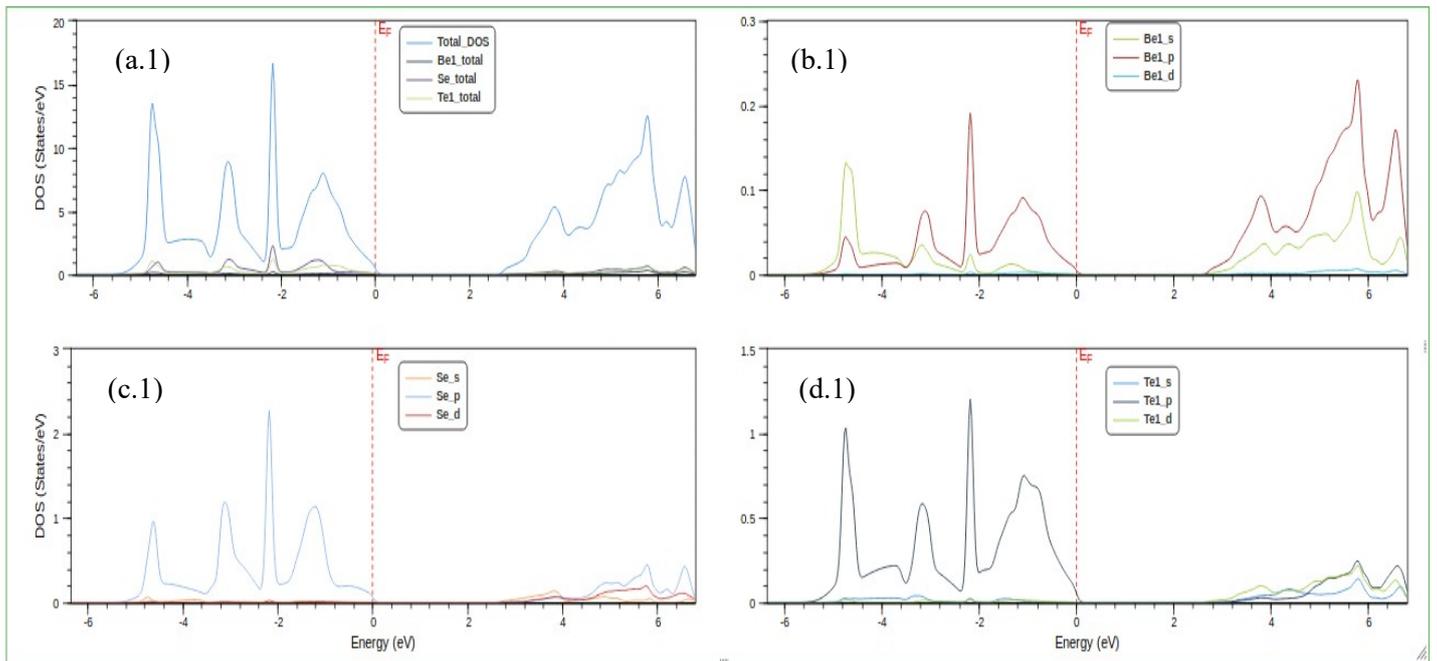


Figure III.8 : Variation des gaps énergétiques (Γ - Γ) en fonction de la concentration pour BeSe_xTe_{1-x}.

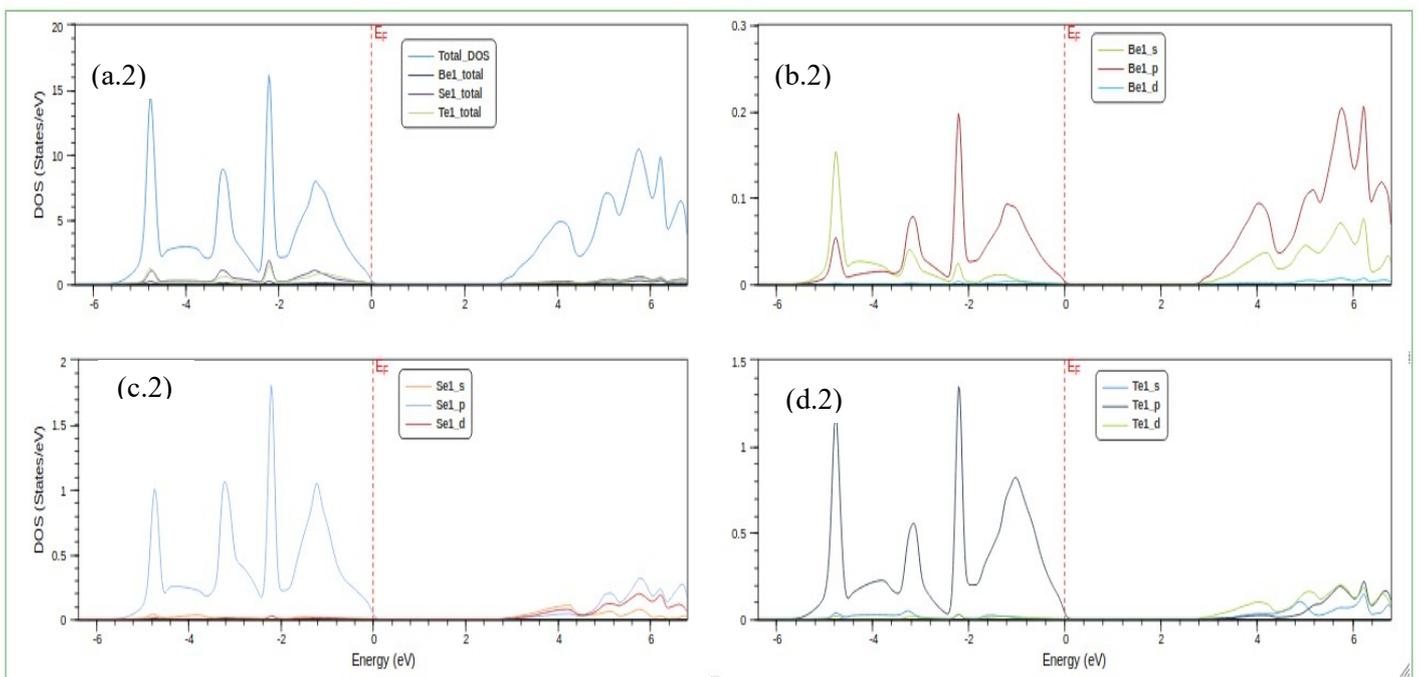
III.6.3. Densité d’états électroniques :

La densité totale et partielle des états: (TDOS) et (PDOS) à l’équilibre pour les différentes concentrations (x = 0.25 ; 0.5 ; 0.75) du ternaire BeSe_xTe_{1-x} est représentée sur la **figure III.9**.

BeSe_{0.25}Te_{0.75}



BeSe_{0.5}Te_{0.5}



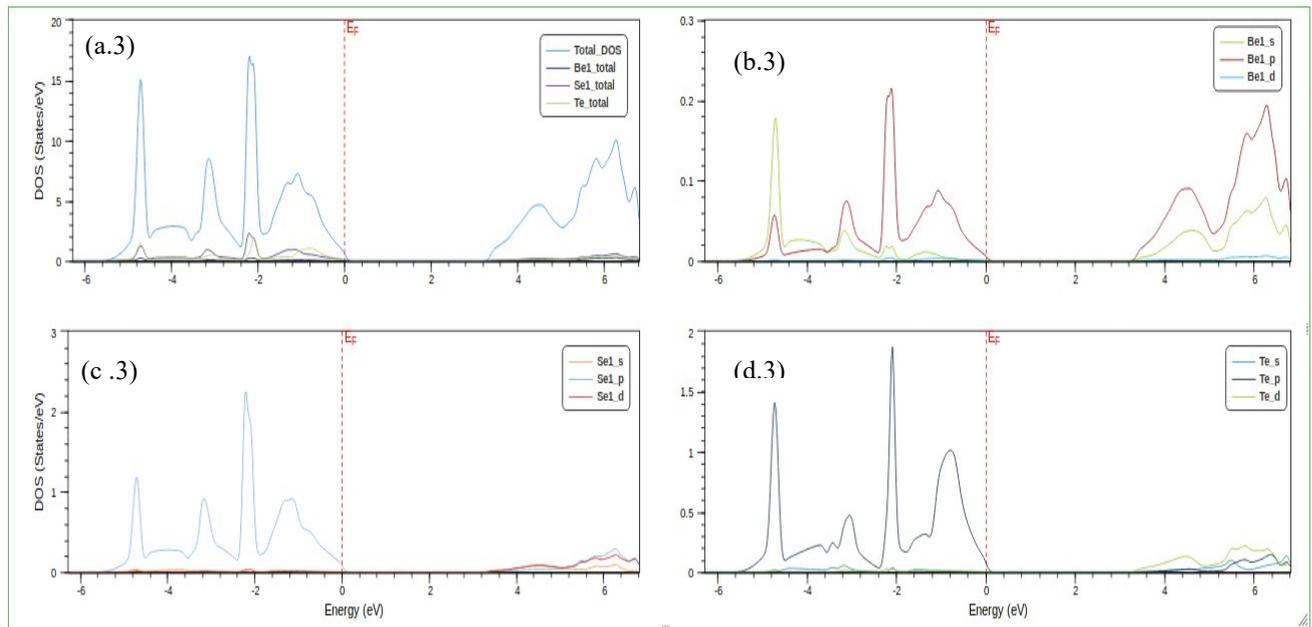
BeSe_{0.75}Te_{0.25}

Figure III.9: Densités d'états électroniques totale (a) et partielle de l'atome Be (b), de l'atome Se (c) et de l'atome Te pour les composés BeSe_xTe_{1-x}. ($x=0.25, 0.5$ ou 0.75)

Nous avons observé deux régions (figure a.1, a.2, a.3) la première est située dans la bande de valence (BV) au-dessous du niveau de Fermi entre -6 et 0.0 eV et elle est dominée par plusieurs états Te: 5p (figure d.1, d.2, d.3), Se: 4p (figure c.1, c.2, c.3) et Be: 2s (figure b.1, b.2, b.3). La bande de conduction (CB) résulte du contribution de divers états Se: 4p, Se: 3d, Te: 4d, 5s et Be : 2s.

Références :

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 42. 3060. (1975).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane 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), (2002).
- [4] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 235116(2006).
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [6] H. Luo, K. Ghandehair, R. G. Geene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo, Phys. Rev. B 52, (1995) 7058.
- [7] H. Luo; K. Ghandehari; R.G. Greene; A.L. Ruoff ; S.S. Trail and F.J. Salvo. Phys. Rev. B, 52:7058, 1995.
- [8] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39 (2004) 5.
- [9] G.P. Srivastava, H.M. Tütüncü, N. Günham, Phys. Rev. B 70 (2004) 85206.
- [10] G. Kalpana; G. Pari; A. Mookerjee and K. Bhattacharyya. Int. J. Mod. Phys. B, 12:1975, 1998.
- [11] F. El Haj Hassan. Phys. Stat. Sol. b, 242(4):909–915, 2005.
- [12] S. H. Wei, A. Zunger, J. Appl. Phys. 78: 3846, 1995; S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 53: R10457, 1996.
- [13] M. S. Hyversten, S. G. Louie, Phys. Rev. B 34: 5390, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. 56: 2415, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. 35: 4170, 1987.
- [14] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, and R. J. Poff, J. Phys. (1972) Chem. Solids 33,501
- [15] K. Wilmers; T. Wethkamp; N. Esser; C. Cobet; W. Richter, V. Wagner; H. Lugauer; F. Fischer; T. Gerhard; M. Keim, and M. Cardona. J. Electron. Mater, 28:670, 1999.
- [16] 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
- [17] C.M.I Okoye. Eur. Phys. J. B, 39:5–17, 2004.
- [18] I. Khan; I. Ahmed; D. Zhang; H.A Rahnamaye. Aliabad and S.J Asadabad. Journal of physics and chemistry of solids, 74:181–188, 2013.
- [19] A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 62: 2466, 2000.
- [20] X. Liu and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. (2004). 95, 7754.

- [21] J.S. Tell, Phys. Rev. 104, (1956) 1760.
- [22] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [23] S.-G. Lee and K. J. Chang, Phys.(1995) Rev. B 52, 1918.
- [24] A. Boumaza, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar ,Annaba ,2014.
- [25] F. El Haj Hassan. Phys. Stat. Sol. b, 242(4):909–915, 2005
- [26] L. Vegard, Z. Phys.5, (1921) 17.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques des alliages ternaires $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

La simulation numérique des paramètres de la structure à savoir le paramètre du réseau et le module de compressibilité des composés binaires BeSe et BeTe et de leurs alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, a montré que les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux mesurés par l'expérience ou calculés par d'autres méthodes théoriques.

Le paramètre du réseau varie presque linéairement en fonction de la concentration montrant ainsi une concordance entre les prédictions DFT et la loi de *Végard*. Ce comportement est dû aux faibles écarts entre les paramètres cristallins des composés binaires constituant ces alliages. Le comportement du module de compressibilité a montré pour ces alliages une déviation par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

D'autre part, l'étude des propriétés électroniques des matériaux $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ a confirmé un gap indirecte (Γ -X) pour les composés binaires et un gap directe (Γ - Γ) pour leurs ternaires. Les valeurs de ces derniers obtenues par l'approximation PBE-GGA étaient très proches de d'autres travaux théoriques.

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

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 effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code de WIEN2K, pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende.

Le potentiel d'échange et corrélation (XC) est traité par l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA) et l'approximation du gradient généralisée de Wu – Cohen (WC-GGA). Les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les alliages ternaires $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x=0.25, 0.5$ ou 0.75) ont un gap direct ($\Gamma-\Gamma$).

Ce travail constitue une étude théorique sur ces alliages ternaires qui attend des confirmations expérimentales.

Mots clés: DFT, LDA, PBE- GGA,WC-GGA , FP-LAPW, WIEN2K .

Abstract

In this work we have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW), based on the theory of density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K software, to determine the structural and electronic properties of the of zinc blend ternary alloys $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$. The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) et the generalized approximation (GGA). The structurals properties such as the lattice constant, bulk modulus and pressure derivative of the modulus are in good agreement with the theoretical and experiment results available.

The obtained results for the band structure and the density of states (DOS) show that the ternery $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ have an direct gap ($\Gamma-\Gamma$)

This quantitative theoretical investigation on ternary alloys and still awaits experimental confirmations

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