



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



Faculté de sciences et de la Technologie
Département des sciences de la matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De master académique

Filière : Physiques
Spécialité : Nano Physique

Présenté par:

 HADJ Hanane

 SABAOUI Hayet

Thème

*Etude des propriétés structurales et électroniques
de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xS$
Par la méthode FP-LMTO*

Soutenu le : 24/06/2021

Devant le Jury :

Président M^r. BENALIA Salah Eddine

Pr. Universitaire de Tissemsilt

Directeur de thèse M^r. ZERROUKI Tayeb

MAA. Universitaire de Tissemsilt

Examineur M^r. BELFEDHAL Abdelmounaim

MCB. Université Ibn Khaldoun Tiaret

Année universitaire : 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicaces

Nous dédions le fruit de notre travail à :

Nos très chères mères

Nos très chers pères

Nos chers frères

Nos chères sœurs

Tous nos amis

Hanane et hayet

Remerciements

La description de tout travail réalisé débute par des remerciements toute fois ,il parait difficile de remercier en seulement quelques lignes et comme je le voudrais toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

*Je tiens à remercier ALLAH qui m'a donné la force de faire ce modeste travail .je suis heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur Monsieur **ZERROUKI Tayeb** Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de ses compétences très scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail.*

*Il a été très disponible malgré ses charges, il a toujours pris le temps de répondre très clairement à mes questions. Qu'il trouve ici toute ma gratitude. Je remercie très sincèrement Monsieur **BENALIA Salah Eddine** Professeur à l'université de Tissemsilt pour m, avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Je suis très reconnaissante au Monsieur **BELFEDHAL Abdelmounaim** Maitre de conférence à l'université de Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.*

Mes remerciements vont également à tous les professeurs du département de physique.

Je ne saurais aussi oublier de citer mes amis et mes collègues, ainsi que tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.

Sommaire

<i>Résumé</i>	i
<i>Abstract</i>	ii
<i>المخلص</i>	iii
<i>Nomenclature</i>	iv
<i>Liste des figures</i>	vi
<i>Liste des tableaux</i>	vii
Introduction général	1
Chapitre I Généralités sur les semi conducteurs	3
I.1 Introduction	4
I.2 Définition d'un semi-conducteur	4
I.3 Différents types de Semi-conducteurs	4
I.3.1 Semi- conducteur intrinsèque	4
I.3.2 Semi -conducteur extrinsèque	4
I.3.2.a Semi-conducteur extrinsèqueType n	5
I.3.2.b Semi-conducteur extrinsèqueType p	5
I.4 propriétés des matériaux semi-conducteurs :	5
I.4.1 propriétés structurales	5
I.4.1.a Structure NaCl (B1)	5
I.4.1.b Structure CsCl (B2)	6
I.4.1.c Structure Zinc blende (B3)	7
I.4.2 Propriétés électroniques	8
I.4.2.a Bandes d'énergie	8
I.4.2.b Gap direct	8
I.4.2.c Gap indirect	8
I.5 Les semi-conducteurs II-VI	8
I.6 Applications des semi-conducteurs :	10
I.6.1 Sources de la lumière	10
I.6.1.a . Diodes électroluminescentes	10
I.6.1.b . Lasers	10

I.6.2 Photovoltaïque	10
I.6.3 .Biologie	11
I.7 Les Alliages	12
I.7.1 Classification des alliages	12
I.7.1.a Alliage binaire	12
I.7.1.b Alliage ternaire	12
I.7.2 Constante du réseau	12
I.7.3 L'intérêt technologique	13
Références	14
Chapitre II Notions théoriques et méthodes de calcul	15
II.1 Introduction	16
II.2 Equation de Schrödinger	16
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.4 Approximation de Hartree-Fock	18
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn	19
II.5.1.a Premier théorème	19
II.5.1.b Deuxième théorème	19
II.5.2 Approximation de Kohn et Sham	20
II.5.3 Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélacion	21
II.5.3.a Approximation de ladensité locale(LDA)	21
II.5.3.b L'approximation du gradient généralisé (GGA)	22
II.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	22
II.6 La méthodes utilisée Full Potential Linear Muffin-Tun Orbital (FP-LMTO)	24
II.7 Le code de calcul utilisé dans notre approche (Mstudio Mindlab) : ..	27
II.7.1 Définition de Mstudio Mindlab	27
II.7.2 . Ensemble des propriétés calculées par Mstudio Mindlab	27
Références :	29
Chapitre III Résutats et discussions	31

III.1	Introductions.....	32
III.2	Composés binaires ZnS et BeS.....	32
III.2.1	Détail de calcul	32
III.2.2	Propriétés structurales	33
III.2.3	Propriétés électroniques	39
III.3	Alliages ternaires $Zn_{1-x}Be_xS$	43
III.3.1	Méthode de calcul	43
III.3.2	Propriétés structurales	43
III.3.3	Propriétés électroniques	48
	Conclusion générale:.....	52
	Références :.....	53

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques des binaires ZnS, BeS et leurs alliages $Zn_{1-x}Be_xS$ pour des concentrations ($x=0.25, 0.5$ et 0.75). Pour cela, nous avons utilisé la méthode FPLMTO (Full Potentiel Linear muffin-tin orbital) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité local (LDA) en employant la paramétrisation de Perdew-Wang.

Nous avons étudié l'effet de la composition sur les propriétés structurales telles que le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et les énergies des structures de bande. Les calculs des propriétés structurales ont montré que ZnS et BeS adoptent la structure Zinc Blende (B3). Les paramètres de maille d'équilibre obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales et celles des autres calculs théoriques.

Mots clés : ZnS, BeS, DFT, FP-LMTO.LDA

Abstract

The aim of work is to study the structural, electronic, of ZnS and BeS and their alloys for concentrations ($x=0.25, 0.5$ et 0.75). For this, we use the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method in the framework of density functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) using Perdew-Wang parameterization.

We have investigated the effect of composition on structural properties such a lattice constants, bulk modulus and band gap. The calculations on structural properties shown that ZnS, and BeS adopt the Zinc blend structure (B3).The equilibrium lattice parameters obtained are in good agreement with experimental data and those by others theoretical calculations.

Keywords: ZnS, BeS, DFT, FP-LMTO.LDA

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية (البنوية) و الإلكترونية لـ ZnS و BeS وسبائكهما. لهذا نستخدم طريقة (FP-LMTO) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية الدالية (DFT). يتم وصف طاقة التبادل والارتباط في تقريب الكثافة المحلية (LDA) باستخدام معلمات Perdew-Wang

لقد درسنا تأثير التركيز على الخصائص الهيكلية البنوية مثل ثابت الشبكية ومعامل الانضغاطية وعصابة الطاقة. أظهرت الحسابات الخاصة بالخصائص الهيكلية البنوية أن ZnS و BeS تأخذ بنية كبريت الزنك (B3). ثابت الشبكية أو الخلية المتحصل عليه عند التوازن يتوافق بشكل جيد مع القيم المتحصل عليها تجريبيا أو تلك الخاصة ببعض الحسابات النظرية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: ZnS , BeS , نظرية الكثافة ، طريقة (FP-LMTO) ,تقريب الكثافة المحلية (LDA).

Nomenclature

Les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

- H** Hamiltonien d'un système.
T_e Energie cinétique des électrons.
T_N Energie cinétique des noyaux.
V_{NN} Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee} Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{Ne} Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff} Potentiel extérieur effectif.
V_H Potentiel de Hartree
V_{XC} Potentiel d'échange et corrélation.
Ψ Fonction d'onde propre.
φ_j Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Sham).

Quelques constantes

- h** Constante de Planck : 6.626×10^{-34} J.s ; $\hbar = h / 2\pi$
m Masse d'électron : 9.109×10^{-31} kg
e Charge élémentaire : 1.602189×10^{-19} Coulomb
a Rayon de Bohr : 0.529×10^{-10} m

Indices et exposants :

- MT** Muffin-Tin.
HK Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
KS Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité.
LDA Approximation de la densité locale.
GGA Approximation du gradient généralisé.
LMTO linéaire des orbitales muffin-tin.
ASA Approximation de la sphère atomique.

SWS Weigner-Seitz.

VCA Approximation du cristal virtuelle .

CPA Approximation du potentiel cohérent.

Liste des figures

Figure I. 1 : structure NaCl	6
Figure I. 2 : structure CsCl.....	6
Figure I. 3 : structure Zinc blende	7
Figure I. 4 : Un schéma descriptif du gap direct (a) et indirect (b)	8
Figure I. 5 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques et composition des semi-conducteurs binaires suivant leurs groupes.	9
Figure III. 1 : La variations de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnS (B1).....	33
Figure III. 2 : La variations de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnS (B2).....	34
Figure III. 3 : La variations de l'énergie totale en fonction du volume pour ZnS (B3).....	35
Figure III. 4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les différentes phases pour le composé ZnS.....	35
Figure III. 5 : La variations de l'énergie totale en fonction du volume pour BeS (B1).....	36
Figure III. 6 : La variations de l'énergie totale en fonction du volume pour BeS (B2).....	36
Figure III. 7 : La variations de l'énergie totale en fonction du volume pour BeS (B3).....	37
Figure III. 8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les différentes phases pour le composé BeS.....	37
Figure III. 9 : Structure de bandes du composé ZnS.....	40
Figure III. 10 : Structure de bandes du composé BeS.....	41

Figure III. 11 : La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Zn_{0.75}Be_{0.25}S$	44
Figure III. 12 : La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Zn_{0.5}Be_{0.5}S$	45
Figure III. 13 : La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Zn_{0.25}Be_{0.75}S$	45
Figure III. 14 : Super-cellule cubique de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$	47
Figure III. 15 : Structures de bande du $Zn_{0.75}Be_{0.25}S$	48
Figure III. 16 : Structures de bande du $Zn_{0.5}Be_{0.5}S$	49
Figure III. 17 : Structures de bande du $Zn_{0.25}Be_{0.75}S$	50

Liste des tableaux

Tableau (III- 1) : Paramètre de réseau (a) et le module de compression B et sa dérivée B' pour binaire ZnS et BeS dans la phase zinc blende.	38
Tableau (III- 2) : Energies des gaps des composés ZnS et BeS.	41
Tableau (III- 3) : Les propriétés structurales de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$	45
Tableau (III- 4) : Energie du gap du l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ (Zinc blende) en fonction du concentration.....	49

Introduction général :

L'immense évolution de la technologie des composants dans ces dernières années joue un rôle moteur et primordial dans le développement de l'électronique, l'informatique, l'optique...etc. La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques qui règnent dans les matériaux confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues. Parmi ces matériaux, on trouve les semi-conducteurs qui forment la base de tous les circuits actifs actuels analogiques et numériques des différents dispositifs.

L'alliage des semi-conducteurs est devenu une bonne stratégie qui peut être appliquée pour produire des matériaux présentant des caractéristiques très intéressantes dont la plus importante est la diversité des énergies de gap. Ces alliages de rendements quantiques à haute émission, à faible et à grande efficacité de conversion d'énergie sont largement utilisés pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques comme les lasers à semi-conducteurs et les détecteurs de rayonnement magnétiques.

Cette science a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Le coût exorbitant lors de la fabrication de nouveaux composants a poussé les chercheurs à utiliser la simulation pour mieux comprendre les phénomènes physiques et pour proposer des pistes d'améliorations des structures et de nouvelles architectures de dispositifs à moindre coût. Des logiciels de simulation sont utilisés pour résoudre numériquement les systèmes d'équations obtenues par les lois de la physique qui sont difficiles à résoudre analytiquement. Avant la fabrication d'un nouveau matériau, les chercheurs procèdent à la simulation qui est définie dans le cas général comme une technique permettant de reproduire de façon virtuelle le comportement d'un phénomène réel, et dans ce cas, les résultats obtenus sont très satisfaisants, car la simulation gagne en terme de coût et de temps par rapport à la fabrication et elle peut même remplacer l'expérience qui est parfois coûteuse, dangereuse ou même inaccessible au laboratoire.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes ainsi leur

propriétés physique [1]. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) est l'une des plus précises méthodes de calcul actuellement [2].

Notre travail de mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales et électroniques, des alliages ternaire, $Zn_{1-x}Be_xS$ du type II-VI cristallisant dans la structure zinc-blende, déposés sur deux substrats ZnS et BeS. Le but du travail est l'investigation des paramètres de la structure de bandes électronique.

Le contenu de ce mémoire est organisé en trois parties principales. Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation sur les semi-conducteurs et leurs propriétés structurales et électroniques.

Le second chapitre est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons abordé dans ce chapitre le principe de la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP_LMTO), avec une petite description du code **Mstudio Mindlab** qui est son implémentation.

Les résultats et leurs interprétations sont traités au troisième chapitre, ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Référence :

[1,2] A .MOUSSALI, Mémoire de magister, Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage $In_xGa_{1-x}Sb$ par la méthode ab-initio FP-LMTO », Université Djilali LIABES (SIDI BEL-ABBES).

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs

I.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les propriétés générales des matériaux que nous allons étudier. Dans un premier temps, nous faisons un rappel d'ordre général sur les semi-conducteurs, sont les matériaux de base des structures étudiées. Dans un deuxième temps, nous présentons les caractéristiques spécifiques de ces matériaux et nous allons présenter les domaines d'application. Nous insisterons spécialement sur les propriétés physiques.

I.2 Définition d'un semi-conducteur :

Les matériaux sont présentés dans de multiples domaines et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour. On différencie trois types de matériaux :

Les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs.

Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T = 0 \text{ K}$

Un semi-conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi-conducteurs varie entre $10^{-3} \Omega \text{cm}$ et $10^9 \Omega \text{cm}$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6} \Omega \text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22} \Omega \text{cm}$.

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19ème siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Dans un semi-conducteur il existe deux types de conductions : la conduction par électrons et la conduction par trou [1].

I.3 Différents types de Semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs peuvent être classés en deux catégories : les semi-conducteurs intrinsèques, qui sont des matériaux purs, et les semi-conducteurs extrinsèques, qui sont des matériaux dopés.

I.3.1 Semi- conducteur intrinsèque :

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

I.3.2 Semi -conducteur extrinsèque :

Un semi- conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi- conducteur intrinsèque (un atome pour 10^5 atomes de l'élément semi-

conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi-conducteurs : type n et type p.

I.3.2.a Semi-conducteur extrinsèque Type n : Considérons par exemple les semi-conducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic et antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi-conducteur est dit de type n.

I.3.2.b Semi-conducteur extrinsèque Type p : Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore, aluminium ou galium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au-dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

I.4 propriétés des matériaux semi-conducteurs :

I.4.1 propriétés structurales ; structures cristalline :

Parmi les structures cristallographiques dans lesquelles se cristallisent les matériaux semi-conducteurs, on cite [2]

I.4.1.a Structure NaCl (B1) :

Les ions chlorures constituent un réseau F (cubique à faces centrées, il y a donc 4 ions Cl^- par maille. Les sites octaédriques qui se trouvent au milieu de chaque arête et au centre du cube, sont occupés par les ions Na^+ : il y a donc 4 ions Na^+ par maille, c'est-à-dire ($N_0= 4$). On peut également décrire le réseau comme étant la superposition de 2 réseaux de type F décalé d'un demi-arête de celui des ions Cl^- . La tangence des ions Na^+ et Cl^- se fait le long des arêtes du cube : les caractéristiques du cristal sont les suivantes :

Paramètre de maille : $a = 2(R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Na}^+})$

Nombre de motif NaCl : 4

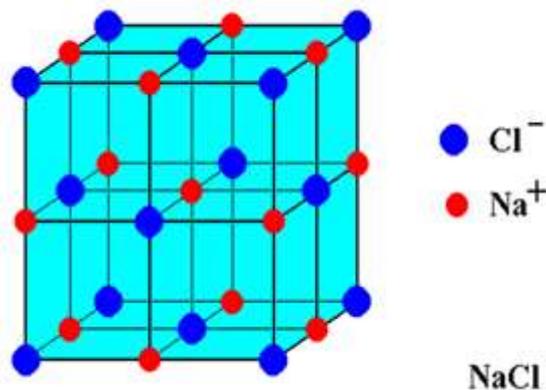


Figure I. 1 : structure NaCl

I.4.1.b Structure CsCl (B2) :

Les ions chlorures forment un réseau P (cubique simple), soit un ion Cl⁻ par maille et les cations césium y occupent tous les sites cubiques en nombre égale. La tangence des ions Cs⁺ et Cl⁻ se fait le long de la diagonale du cube. On peut également décrire le réseau comme étant la superposition de 2 réseaux cubiques simples décalés d'une demi-diagonale du cube. On obtient les paramètres suivant :

Paramètre de maille : $a = 2 \sqrt{3}/3(R_{Cl^-} + R_{Na^+})$

Nombre de motif CsCl: 1

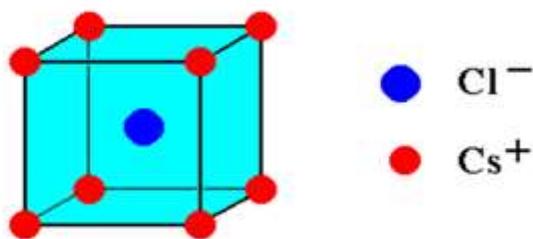


Figure I. 2 : structure CsCl

I.4.1.c Structure Zinc blende (B3) :

La structure cubique se compose des deux réseaux cubiques faces centrées, formées respectivement des atomes de la colonne II et VI décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale égale le taux de remplissage de cette structure égale 0.34.

Cette structure est décrite par un réseau cubique à face centrée et d'un empilement de type ABCABC dans la direction (111) et La base est formée de deux atome en (000) et $(1/4, 1/4, 1/4)$. La maille de bravais contiens 4 atomes du groupe II (Zn, Cd, Hg) dans les coordonnées $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$ et Quatre atomes de groupe VI (O, S, Se, Te) dans les positions : $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$ et Chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce [3].

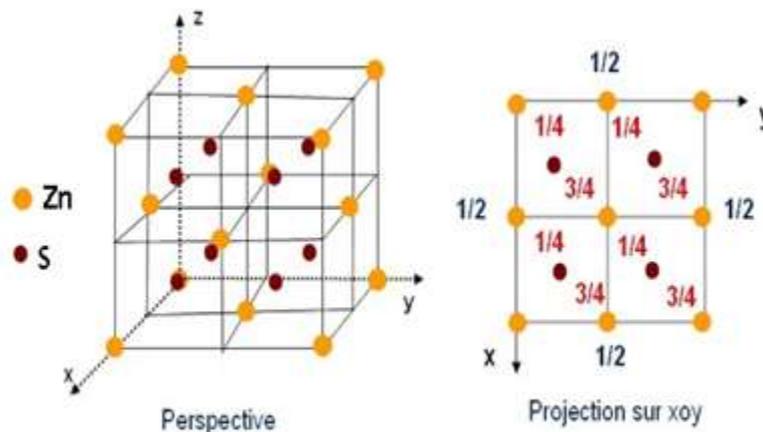


Figure I. 3 : structure Zinc blende

I.4.2 Propriétés électroniques :

I.4.2.a Bandes d'énergie :

Les électrons dans un atome isolé ont des niveaux d'énergie bien définis. Les électrons d'un matériau de réseau cristallin périodique génèrent une interférence entre les niveaux permis. Cette interférence entraîne des états quasi continus très proches appelés bandes d'énergie. Les électrons dans un matériau sont localisés dans des bandes d'énergies éparées par des domaines d'énergie ne contenant plus d'orbitale ondulatoire d'électrons appelés bandes interdites ou trous d'énergie. La plus haute bande permise occupée et remplie est la bande de valence, celle la plus basse permise et vide est la bande de conduction.

I.4.2.b Gap direct :

Le gap est l'écart énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Il est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont le même vecteur d'onde K^{\rightarrow} . En pratique, on préfère les matériaux à gap direct, car la recombinaison des porteurs de charge est importante. Le schéma descriptif du gap direct est illustré sur la Figure I.4(a).

I.4.2.c Gap indirect :

Le gap est indirect lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisés en deux points de symétries différents dans la première zone de Brillouin. Le schéma descriptif du gap indirect est illustré sur la Figure I.4(b)

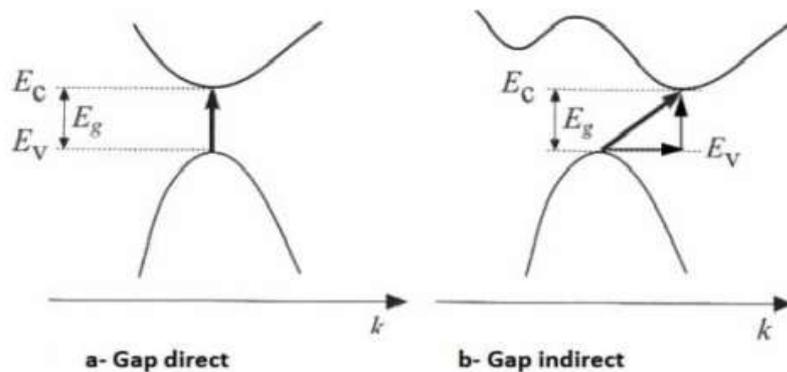


Figure I. 4 : Un schéma descriptif du gap direct (a) et indirect (b)

I.5 Les semi-conducteurs II-VI :

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau I.1)[4].

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV.

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B
Li^{2-3}	Be^2	B^3	C^4	N^5	O^6	F^7
Na^{11}	Mg^{12}	Al^{13}	Si^{14}	P^{15}	S^{16}	Cl^{17}
Cu^{29}	Zn^{30}	Ga^{31}	Ge^{32}	As^{33}	Se^{34}	Br^{35}
Ag^{47}	Cd^{48}	In^{49}	Sn^{50}	Sb^{51}	Te^{52}	I^{53}
Au^{79}	Hg^{80}	Tl^{81}	Pb^{82}	Bi^{83}	Po^{84}	At^{85}
I	II	III	IV Si; Ge...	V	VI	VII

Diagram illustrating the composition of binary semiconductors based on their groups. Lines connect groups I, II, III, IV, V, VI, and VII to various semiconductor materials:

- Group I: CuCl....
- Group II: CdS; CdSe; CdTe; ZnS; ZnSe....
- Group III: GaAs; AlAs; InP ...
- Group IV: Si; Ge...
- Group V: (No specific materials listed)
- Group VI: (No specific materials listed)
- Group VII: (No specific materials listed)

Figure I. 5 : Extrait du tableau périodique des éléments chimiques et composition des semi-conducteurs binaires suivant leurs groupes.

La dernière orbitale (s) des atomes du groupe II ne possède que deux électrons; tandis que la couche électronique périphérique des atomes du groupe VI renferme six électrons de valence dont deux sur l'orbitale (s) et quatre sur l'orbitale (p). Un matériau II-VI comportera donc des liaisons hybrides de type sp^3 où chaque cation (élément II) se retrouve dans un environnement tétraédrique d'anions (élément VI) et inversement.

Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [5].

Exemple le ZnS :

- L'atome de zinc (Zn) étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale s , sa configuration électronique étant :



-L'atome de soufre (s) est de type VI. Sa configuration électronique étant :

$[S] = [Ne] 3s^2 3p^4$, il possède six électrons de valence sur des orbitales s et p . La liaison de ZnS résultant de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionité. La

nature de la liaison entre le soufre (S^{2-} anion) très électronégatif et le zinc (Zn^{2+} cation) très électropositif est ion-covalente.

Le ZnS est le premier matériau qui a été utilisé pour améliorer les propriétés optiques de nano-cristaux colloïdaux [6]. Avec sa largeur de bande interdite de 3,6 eV, il permet d'obtenir un alignement de bandes de type 1 avec de nombreux matériaux de cœur. De plus, sa résistance vis-à-vis de l'oxydation (et donc au photo-blanchiment) est importante, ce qui confère aux nano-cristaux cœur. Le ZnS est donc un bon candidat pour être utilisé comme matériau de coque [7]

I.6 Applications des semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïque, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical [8]

I.6.1 Sources de la lumière :

I.6.1.a . Diodes électroluminescentes

Les propriétés de fluorescence des semi-conducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

I.6.1.b . Lasers

Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante.

I.6.2 Photovoltaïque :

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel [9] observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet a commencé à partir de 1950, lorsque les chercheurs de Bell Laboratoires aux Etats-Unis fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au silicium cristallin. Les cellules solaires restant trop chères pour avoir une exploitation à grande échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux.

Une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basées sur des films semi-conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane TiO_2 [10].

L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi adsorbé chimiquement à la surface d'un semi-conducteur nanocristallin de TiO₂.

I.6.3 .Biologie :

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescences pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 le groupe d'Alivistos effectua la première expérience sur l'emploi en biologie de nano agrégats semi-conducteurs de CdSe /ZnSe de type cœur - coquille. La voie chimique a été utilisée par Chan et al. Pour synthétiser des points quantiques de CdSe [11]. L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléique (ADN, ARN). Cette aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'onde plus élevées, cependant ils sont sensibles au phénomène de photo destruction [12]

I.7 Les Alliages :

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires.

Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologues à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs.

I.7.1 Classification des alliages :

En combinant les éléments A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins. Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants l'alliage en :

I.7.1.a Alliage binaire :

Il est de la forme AB

I.7.1.b Alliage ternaire :

Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

- Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x}
- Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x [13].

I.7.2 Constante du réseau :

Soit $a(x)$ la constante du réseau de l'alliage ternaire $(A, B) C$. Ce paramètre obéit pratiquement à la loi de Végard [14]. La constante du réseau de l'alliage $a(x)$ est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la fraction molaire sur les constantes du réseau des composés binaires $(AC$ et $BC)$ formant l'alliage.

La constante du réseau de l'alliage $a(x)$ est donnée par :

$$a(x) = (1-x) a_{AC} + x a_{BC}$$

Où a_{AC} et a_{BC} représentent respectivement les constantes du réseau des composés binaires AC et BC .

I.7.3 L'intérêt technologique :

L'intérêt des semi-conducteurs provient du fait qu'il existe un nombre considérable de domaine d'application. Ces applications sont fondées sur les propriétés physiques particulières de cette classe de matériaux, les propriétés optiques, thermiques, et même mécaniques. Sont potentiellement favorables pour les applications technologiques dans le domaine optoélectronique. Les lasers à semi-conducteurs ont eu, ces dernières années, un impact considérable tant dans les domaines militaires qu'industriel et commercial.

Ainsi, pour envisager des applications quotidiennes les dispositifs thermoélectriques doivent atteindre de meilleurs rendements. Pour y parvenir les semi-conducteurs possédant une structure cristallographique compliquée que cette condition est la mieux réalisée comme le suggère le concept de Phonon Glass-Electron Crystal introduit par Slack [15]. Les bons matériaux thermoélectriques sont donc des semi-conducteurs. Fabriquer des lasers à semi-conducteurs émettant dans le vert, le bleu ou à plus courte longueur d'ondes, est on fait d'un intérêt considérable au plan scientifique et au plan économique.

Références :

- [1] A. Aouina, Mémoire de magister, « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS », Université Constantine
- [2] F. Zohra HAMANI, R. BELACEL, Mémoire de magister, « Etude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ par la méthode FP-LMTO », université Ahmed Ben Yahia ElWancharisi Tissemsilt.
- [3] S. DAHMANE, Mémoire de magister, « Etude ab-initio des propriétés électroniques de CdTe/ZnSe /ZnSe/ZnS : Effets dépolariation », université d'Oran (2014).
- [4] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based super lattices; Phys review B Vol 52 (1995).
- [5] A. Arnoult, Thèse de doctorat , université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [6] Hines, M. a. and Guyot-Sionnest, P., « Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS Capped CdSe Nano crystals, » The Journal of Physical Chemistry, Vol. 100, No. 2, Jan. (1996).
- [7] Mlle CASSETTE Elsa. « Nano cristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : Contrôle des propriétés optiques de structures cœur/coque » Thèse de doctorat. Université du Sorbon ; Paris(2012).
- [8] B.Nabil BRAHMI, Thèse de doctorat, « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc », Université Abou BakrBelkaid – Tlemcen (2013).
- [9] M.Graetzel, Coord. Chem Re. 111 (1991) 167.
- [10] P. V. Kamat, D. Meisel, C. R. Chem. 6 (2003) 999.
- [11] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [12] J.O. Winter, PHD Thesis, University of Texas (2004).
- [13] Khadija HACINI, Thèse de doctorat, « Etude des propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ par la méthode FP-LAPW, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR(2012).
- [14] L. Végard, Z. Phys.5, (1921) 17.
- [15] Ichimin Shirota, Keiki Takeda, Chihiro Sekine, Junichi Hayashia, Ryusuke Nakada, Kunihiro Kihou, Yasuo Ohishi, and Takehiko Yagi « High-pressure Synthesis and Structural, Electrical and Magnetic Properties of a New Filled Skutterudite $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ » Z.Naturforsch. 61b, 1471 – 1476 (2006).

Chapitre II

Notions théoriques et méthodes de calcul

II.1 Introduction :

Les matériaux étudiés dans ce travail sont des semi-conducteurs. L'étude d'un semi-conducteur ou tout solide commence par un cristal idéal étudié à l'échelle atomique à température 0°K. Un ensemble d'atomes (ou d'ions) qui prennent des positions précises et qui se répètent périodiquement pour constituer le matériau. L'étude est basée sur l'interaction entre les électrons entre eux et avec les noyaux.

Vue la légèreté des particules (électrons et noyaux), leur étude nécessite l'utilisation de la mécanique quantique, c'est-à-dire la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'énergie totale du système. Toutes les propriétés des matériaux peuvent être obtenues en ayant les outils informatiques appropriés pour résoudre leur problème de mécanique quantique. Cette dernière régit la structure électronique responsable des autres propriétés du solide : optiques, électriques, magnétiques, mécaniques...etc.

Les électrons et les noyaux forment un système à N corps très complexe, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile ou impossible. Différentes méthodes ont été proposées pour résoudre ce problème, celle qui a eu un grand succès et qui est devenue la plus utilisée est la DFT (density fonctionnal theory). Avec l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, il est possible de décrire le système de particules (noyaux et électrons) à partir de données fondamentales : le paramètre du réseau et le numéro atomique des éléments.

II.2 Equation de Schrödinger :

Un corps cristallin est un ensemble des atomes contenant des noyaux et des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux. Pour étudier toutes ces interactions, Schrödinger a proposé une équation :

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

Où **H** est l'hamiltonien de ce système, **ψ** sa fonction d'onde propre, **E** l'énergie du cristal.

Un système stationnaire d'intérêt chimique (atome, molécule, solide...) constitué de N noyaux et n électrons. Selon le premier postulat de la physique quantique, il peut être, totalement, caractérisé par la connaissance de sa fonction d'onde $\psi (r_i ,R_\alpha)$. Cette fonction d'onde peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendant du temps. La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le Composent (électrons et noyaux) s'écrit :

$$\Psi (r_i ,R_\alpha) = \psi (r_1, r_2, r_3, \dots R_1, R_2, R_3, \dots) \quad (\text{II.2})$$

r_i : représente les coordonnées généralisées des électrons.

R_α : représente les coordonnées généralisées des noyaux.

L'hamiltonien H exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction en unités atomiques est donné par l'équation suivante :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} + T_N + V_{NN} \quad (\text{II.3})$$

Ou T_N est l'énergie cinétique des noyaux, V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux, V_{Ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

Donc pour un système ayant N noyaux et n électrons .l'hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{z_k z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.4})$$

Où : m : est La masse de l'électron.

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

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l.

Z_k et Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l.

L'équation de Schrödinger il n'ya pas de solution analytique exacte que pour les atomes des hydrogènes, ne possédant qu'un électron. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Cela ne tient, non seulement, à des difficultés de calcul d'ordre technique mais aussi à une impossibilité de le faire, puisque dans 1cm^3 d'un solide cristallin on trouve près de 5.10^{22} atomes, ce qui mène à un nombre important de variables de l'ordre de 10^{24} [1].

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quel que soit la position des noyaux atomiques .Le problème

passé donc d'un système de $N_e + N_N$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [2] :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II} - 5)$$

On peut donc écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II} - 6)$$

Avec ψ_e l'état propre et E_e l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{tot} l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II} - 7)$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II-5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

II.4 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation d'Hartree-Fock base sur l'hypothèse d'électrons libres, c'est-à-dire qu'il considère que chaque électron évolue dans le champ créé par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système :

$$\Psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.8})$$

Cette équation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli. L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'une fonction d'onde multiélectronique exprimée comme un déterminant de Slater contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparu pour améliorer cette approximation mais

d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [3], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avèrent bien plus adaptées.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le principe fondamental de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) consiste que les propriétés physico-chimiques d'un système à plusieurs particules en interaction sont considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$.

Historiquement, l'origine de la DFT revient au modèle théorique développé par Thomas et Fermi [4, 5] en 1920, s'ensuit par les contributions de Hohenberg et Kohn [6] d'une part et Kohn et Sham [7] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT moderne que l'on utilise aujourd'hui. Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendante de $3N$ coordonnées spatiales est remplacée par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendante uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, Hohenberg et Kohn [6] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la DFT telle qu'elle est admise aujourd'hui.

II.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn [6] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes (DFT) modernes. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe V_{ext} .

II.5.1.a Premier théorème :

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$;

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{II.9}$$

II.5.1.b Deuxième théorème:

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\overline{\rho}]$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique, valable pour tout potentiel externe V_{ext} . Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N , l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, et la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental [8].

$$\frac{dE[\rho(\vec{r})]}{d\rho_0(\vec{r})} = 0 \Rightarrow E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.10})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.11})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle d'un système a plusieurs électrons.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

$T_e[\rho(\vec{r})]$ et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

Le théorème de Hohenberg et Kohn présente un inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. Donc il est relativement difficile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe. Ce problème peut être contourné par l'approximation de Kohn et Sham [7].

II.5.2 Approximation de Kohn et Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 [7] sert à déterminer les propriétés exactes d'un système a plusieurs particules en remplaçant le système réel formée de N électrons interagissant par un système fictif de N électrons indépendant (sans interactions) de même densité électronique que le système réel évoluant dans un potentiel effectif. Cette approche réalise en effet une correspondance exacte la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs (système d'électrons indépendants) placés dans un potentiel effectif et le système réel a plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif [9]. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également pour ce système fictif, et la fonctionnelle de la densité pour le système interactif s'écrit sous la forme :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interaction, $V_H[\rho(\vec{r})]$ représente l'interaction classique coulombienne entre électrons et $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation qui est une fonctionnelle additionnelle et décrit l'interaction inter électronique.

La fonctionnelle de l'énergie totale du système s'écrit donc sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})]=T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

$$\text{Avec : } V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

L'équation de Schrödinger dans l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Avec : } V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Où $V_{XC}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.18})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.19})$$

II.5.3 Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation :

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**).

II.5.3.a Approximation de la densité locale(LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA: Local Density approximation) [10], on traite la densité électronique localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Dans cette approximation, chaque volume infinitésimal du système contribue à une énergie échange-corrélation égale à celle due la contribution d'un gaz homogène occupant le même volume infinitésimal et ayant la même densité de charge totale du matériau d'origine dans ce volume. La fonctionnelle échange-corrélation suppose que la partie échange corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système selon cette approche s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

Avec $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme ρ .

La fonctionnelle d'échange et de corrélation comporte deux termes :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

Avec ; $\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'échange et $\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de corrélation.

La fonctionnelle d'échange de Dirac est donnée par [11]

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.22})$$

II.5.3.b L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange- corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

Ainsi la fonctionnelle $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA (Generalized Gradient Approximation) permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et al (1991) [12] et Perdew et al (1996) [13] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [14] et Perdew [15].

II.5.4 Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.16) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Où $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les 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 le calcul elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent. Ceci est réalisé en injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (II.25)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.26)$$

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

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont utilisées :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [16,17] utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [17,18] mieux adaptées, aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type d'ondes planes augmentées (APW) [19] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [20, 21] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [22] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.
- Dans cette mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon une approche, la méthode d'orbitale Muffin Tin linéaire avec un potentiel total FP-LMTO.

II.6 La méthode utilisée Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO) :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [23-29] est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [30] pour un système électronique dans le domaine de matière condensée. Au cours des trois dernières décennies, la méthode LMTO a été l'une des plus communément utilisée dans les calculs de la structure électronique.

Dans ce travail, la méthode (FP-LMTO), tel qu'il est employé dans le code Lmtart [31-33], a été appliquée pour effectuer les calculs premiers principes de l'énergie totale. Il est une implémentation spécifique de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA). Dans ce procédé, il n'y a pas de forme d'approximation du potentiel de cristal, pas comme dans les méthodes basées sur l'approximation des sphères atomique (ASA) dont le potentiel est supposé être à symétrie sphérique autour de chaque atome. Pour plus de commodité mathématique le cristal est divisé en régions à l'intérieur des sphères muffin-tin, où l'équation de Schrödinger est résolu numériquement, et une région interstitielle.

Dans tous les procédés de LMTO les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont des fonctions de Hankel.

Chaque fonction de base consiste d'une solution numérique à l'intérieur d'une sphère muffin-tin appariés avec la valeur et la pente à une fonction queue Hankel à la limite de la sphère.

La base dite multi-kappa est composé de deux ou trois ensembles de s, p, d, etc. LMTO par atome. Les degrés de liberté supplémentaires variationnelles fournis par cette base plus large permettent un traitement précis du potentiel dans la région interstitielle.

En outre, au premier ordre tous les matériaux nécessitent un effort de calcul égale, sans dépendance à l'égard d'une profonde contre pseudo potentiel peu profonde. Cependant, les méthodes de pseudo potentiel sont généralement beaucoup plus de calcul efficace pour un grand nombre d'atomes, en partie à cause d'une fondation plus simple de mathématiques qui est plus favorable à des raccourcis algorithmique intelligents.

Afin de résoudre l'équation (KS) Kohn-Sham, la fonction d'onde doit être élargie dans un ensemble de base connue $\{ \}$ sous la forme suivante:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\chi\rangle \quad (\text{II.27})$$

Les opérateurs sont ensuite traités comme des matrices et des fonctions en tant que vecteurs sur un ordinateur. L'équation de Kohn-Sham peut alors être transformée en un problème de valeur propre générale :

$$(H - \epsilon(\mathbf{k}) - O)\mathbf{c} = 0 \quad (\text{II.28})$$

Où \mathbf{c} est le vecteur de $\{c_i\}$ et \mathbf{H} et \mathbf{O} sont l'Hamiltonien et la matrices de recouvrement respectivement avec les matrices éléments:

$$\begin{aligned} \{H\}_{ij} &= \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle \\ \{O\}_{ij} &= \langle \chi_i | \chi_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

Le problème de valeurs propres et le calcul de la matrice élément sont les plus consommatrices de temps des parties du cycle auto-cohérent et doit donc être mis en œuvre de manière efficace. Une conséquence très importante de la périodicité translationnelle d'un cristal infini est que l'ensemble de base peut être écrit comme une somme de Bloch :

$$\chi^{(k,r)} = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} \chi_i(\mathbf{r} - \mathbf{T}) \quad (\text{II.30})$$

Où \mathbf{T} est un vecteur de translation primitive et \mathbf{k} est un vecteur dans l'espace réciproque. Cela signifie que pour obtenir la fonction d'onde dans l'espace entier, l'équation KS (Kohn-Sham) doit être résolue que pour un certain nombre de points \mathbf{k} situés à l'intérieur de la zone de Brillouin (BZ). Les équations peuvent être résolues séparément et indépendamment pour chaque points \mathbf{k} , grâce à une intégration sur la zone de Brillouin est nécessaire à la fin pour obtenir l'énergie de la bande. L'ensemble de base choisie $\{\chi_i\}$ a besoin d'une part pour être mathématiquement simple pour simplifier le calcul des matrices éléments et d'autre part, il doit être adaptée au problème d'intérêt pour réduire le nombre de fonctions de base.

En 1975, Andersen [34] construit un ensemble (LMTO), qui est très bien adapté au problème de cristal. Il est un ensemble de base minimale qui réduit la taille de la matrice Hamiltonien qui à son tour réduit l'effort de calcul. Le point de départ est de rapprocher le potentiel complet du cristal avec un potentiel muffin-tin (V_{MT}). Ensuite, on obtient un puits de potentiel à symétrie sphérique avec un rayon S à proximité du site atomique et un potentiel extérieur plat (interstitielle) :

$$V_{\text{MT}}(r) = \begin{cases} V(r) & r \leq S \\ V_{\text{MTZ}} & r > S \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Dans l'approximation de la sphère atomique (ASA), le rayon des sphères muffin-tin S est choisi pour être égal au rayon Weigner-Seitz (SWS). Les sphères muffin-tins sont chevauchées l'une avec l'autre ce qui mène au remplissage de l'espace, donc, la partie interstitiel du cristal est négligé. En outre, dans la (ASA), l'énergie cinétique en dehors de la sphère muffin-tin est choisie pour être égal à zéro. En première approximation, on peut corriger la (ASA) en ajoutant

des termes supplémentaires pour les matrices LMTO, soi-disant termes combinés de correction [35]. Dans la géométrie muffin-tin et après linéarisation de la solution de l'équation radiale de Schrödinger (Dirac) dans le muffin-tin, les orbitales muffin-tins ont la forme [34,35] :

$$\Psi_{lm}(r,E) \approx \begin{cases} \psi_{lm}(r) + (E - E_v)\psi_{lm}(r) & r \leq S \\ K_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r > S \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Ici E_v est l'énergie de linéarisation, $K_{lm}(r)$ la solution irrégulière (fonction Neumann) à l'équation de Helmholtz en dehors de la sphère muffin-tin, une fonction appelée fonction d'enveloppe et Y_{lm} sont les harmoniques sphériques. Afin d'avoir une fonction d'onde lisse, les solutions et leurs premiers dérivés à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère muffin-tin sont appariés à la limite de la Sphère. La fonction d'enveloppe centrée sur un muffin-tin à R peut être exprimé dans une sphère muffin-tin voisin à R' en termes de solutions régulières (fonctions de Bessel) $J_{l'm'}(r R')$ comme suit :

$$K_{lm}(r R) = - \sum_{l'm'} S_{lm'l'm'} J_{l'm'}(r R') \quad (\text{II.33})$$

Où $R \neq R'$ et $S_{lm'l'm'}$ sont des constantes de structure qui ne dépendent que de la structure cristalline.

Il est possible par une transformation pour cribler la matrice de la structure et de la fonction d'enveloppe afin de minimiser le chevauchement entre les différents orbitales muffin-tin [36,37]. Cette représentation est appelée représentation de liaison étanche "*tight binding representation*" (TB) [38].

Ensuite, la base LMTO peut être utilisée dans l'expansion de la fonction d'onde, Eq. (II.27), et dans le problème de valeurs propres général, Eq. (II.28), afin d'obtenir une solution à l'équation de Schrödinger d'une particule. Alternativement, on pourrait utiliser le fait que toutes les queues de toutes les autres sphères muffin-tin doivent annuler à l'intérieur d'une sphère muffin-tin donné. Afin de parvenir à la convergence des valeurs propres de l'énergie, les fonctions d'onde dans la région interstitielle ont été élargies en ondes planes avec un 63,549 Ry l'énergie de coupure et un certain nombre d'ondes planes égal à 9170. La densité de charge et le potentiel sont représentés à l'intérieur des sphères muffin-tin (MTS) par harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\max} = 6$. L'intégration de k sur la zone de Brillouin est effectuée jusqu'à (6, 6, 6) grille dans la zone de Brillouin irréductible (BZ), en utilisant la méthode de tétraèdre [39].

II.7 Le code de calcul utilisé dans notre approche (Mstudio Mindlab) :

II.7.1 Définition de Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [40]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Le code Mindlab utilise trois bibliothèques qui sont liées entre eux d'une manière dynamique :

- **la bibliothèque BandLab** pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande.
- **La bibliothèque DMFT Lab** pour résoudre mode impureté
- **la bibliothèque MScene** pour la visualisation des différentes propriétés calculées.

Par ailleurs, nous avons le choix d'utiliser trois approximations de la FP-LMTO (ASA, PLW Ou Tight Binding).

- **PLW (onde plane)** où les sphères MT non chevauchantes, fournit de très bons résultats [40].
- **ASA** : elle est directe et rapide parce que le temps de calcul est réduit grâce à l'absence de zone interstitielle (Les sphères MT sont chevauchantes). Comme nous avons déjà mentionné que cette méthode est rapide mais elle ne donne pas des résultats précis.
- **FTB (Tight Binding)**: si les intégrales de saut sont explicitement indiquées, le LmtART peut fonctionner en mode Tight Binding.

Dans notre travail on a utilisé l'approximation de FP-LMTO :

II.7.2 . Ensemble des propriétés calculées par Mstudio Mindlab :

1. Le calcul du groupe d'espace.
2. La structure de bande électronique.
3. densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états.
4. Hoppings: pour le cas des liaisons fortes.

5. les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons).
6. visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
7. visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
8. Visualisation de structure cristalline.
9. Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques Fortement corrélés.
10. Le couplage spin orbite pour les éléments lourds.

Références :

- [1] M.Djoudi, «Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage semi-conducteur BalGaN : étude ab-initio, thèse, Université D. Liabes Sidi Bel-abbés ».
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physic., 84, (1927) 457.
- [3] Szabo, A. Ostlund, N. S. (1996). Modern Quantum Chemistry. Mineola, New York: Dover Publishing.
- [4] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc.23 (1928) 542.
- [5] E.Fermi.Z. Phys. 48 (1928) 3.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136 (1964) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A140 (1965) 1133.
- [8] A. Ibrahim, «Etude par les méthodes ab initio les propriétés structurales électroniques et optiques du VO2 en vue de ses applications comme matériau intelligent », thèse, Université A. Belkaid Tlemcen, (2016).
- [9] B. Raouf, «Etude de quelques problèmes quantiques dans le cadre du formalisme de la DFT : Application à l'étude d'alliages métalliques binaires », thèse, Université El hadj Lakhdar-Batna,(2015).
- [10] R. M. Martin, electronic structure Basic Theory and practical methods, Cambridge University Press (2004).
- [11] P. A. M. Dirac, «Note on exchange phenomena in the Thomas » -Fermi atom Proc.
- [12] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [13] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [14] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [15] J.P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [16] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [17] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [18] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [19] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [20] J. Korryng, Physic 13, 392 (1947).
- [21] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [22] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [23] O.K. Andersen, Solid State Commun. 13, 133 (1973).
- [24] O.K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys. 26, 905 (1973).

- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [26] A.R. William, J. Kübler, and C.D. Gelatt, Phys. Rev. B 19, 6094 (1979).
- [27] H.L. Skriver, the LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [28] O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984).
- [29] O.K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzl, in Highlights of Condensed-Matter Theory , edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North Holland, New York, 1985).
- [30] W.R.L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34, 2439(1986).
- [31] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 , (1996) 16470
- [32] S. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B 46 (1992) 12181
- [33] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhetto, M. Driz and B. Soudini Physica B: Physics of Condensed Matter, 337/1-4 (2003) pp. 394-403
- [34] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060
- [35] H. L. Skriver, the LMTO Method, Springer-Verlag (1984).
- [36] O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, (1984) 2571
- [37] O. K. Andersen, Z. Pawlowska, and O. Jepsen, Phys. Rev. B 34, (1986) 5253
- [38] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, J. Phys. Chem. Solids 44, 365 (1983)
- [39] P. Blochl, O. Jepsen, and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 , (1994) 16223.
- [40] A.V. Postnikov, T. Neumann et G. Borstel, «Ferroelectric Structure of KNbO₃ et KTaO₃ from First Principles Calculation », Phys.Rev.B485911.1993.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introductions

La recherche scientifique est basée essentiellement sur deux approches complémentaires en l'occurrence la théorie et l'expérimentale. Néanmoins l'inconvénient réside dans la résolution analytique des modèles physiques réalistes très complexes pour décrire finement les comportements expérimentaux. Par contre l'évolution récente des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentale numérique a permis en partie de pallier cette difficulté, malgré le temps de calculs qui demeure long dans certains cas [1]. L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales, électroniques des alliages semi-conducteurs ternaires $Zn_{1-x}Be_xS$. Dans les propriétés structurales, on s'intéresse au paramètre de la maille, le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression hydrostatique. On étudie dans les propriétés électroniques la structure de bandes des composés binaire (ZnS et BeS) et ternaire pour les concentrations ($x=0.25, 0.5$ et 0.75).

III.2 Composés binaires ZnS et BeS

III.2.1 Détail de calcul :

La compréhension profonde des propriétés structurales, électroniques des semi-conducteurs exige l'étude approfondie du milieu physique, c'est à dire connaître la façon dans laquelle les atomes et les molécules sont disposés à l'intérieur du solide.

A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une grande importance dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques au niveau microscopique. Pour cela, nous avons effectué sur nos matériaux binaires ZnS et BeS des calculs de premier principe basés sur la théorie fonctionnel de densité DFT [2].

en utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées **FP-LMTO** basés sur les ondes planes linéarisées implémentée dans le code **Mstudio Mindlab5.0**. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle situé entre les sphères (IR), située entre les sphères, Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux.

III.2.2 Propriétés structurales :

Afin de déterminer les propriétés de l'équilibre tel que le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' , on a effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale. Celui-ci est possible dans un intervalle bien défini soit au voisinage du paramètre expérimental a_0 soit à celui du paramètre calculé par d'autres méthodes.

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [3] donnée par:

D'approximation sur le potentiel autour des noyaux.

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

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation suivante :

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

La dérivée du module de compressibilité B' est donnée par relation qui suit:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{(III-3)}$$

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 pour ZnS et BeS est donné par le minimum des courbes obtenues de la variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire dans les trois structures (B1, B2 et B3), les Figure(III-1,2,3,4,5,6,7,8) respectivement.

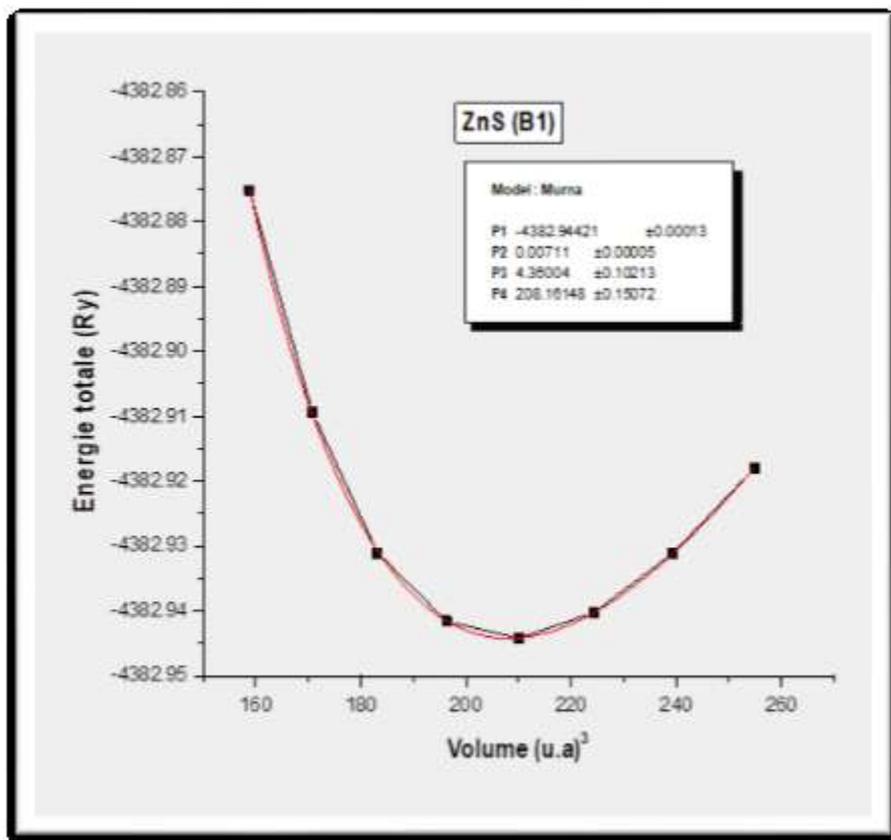


Figure III. 1 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'ZnS (B1).

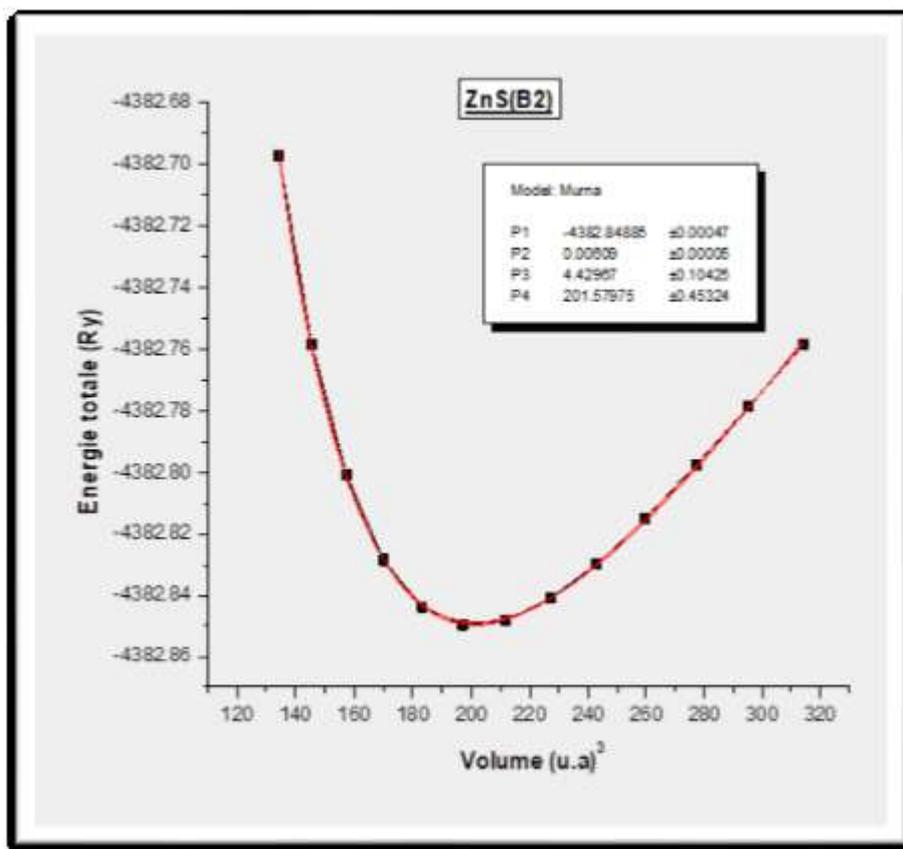


Figure III. 2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'ZnS (B2).

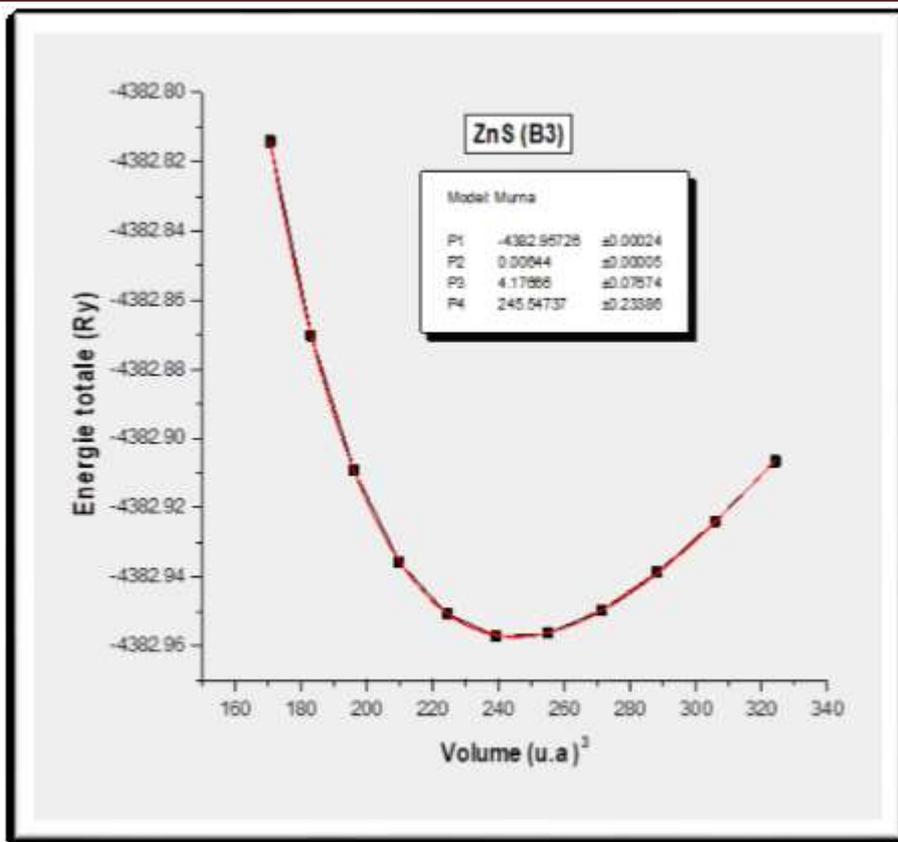


Figure III. 3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'ZnS (B3).

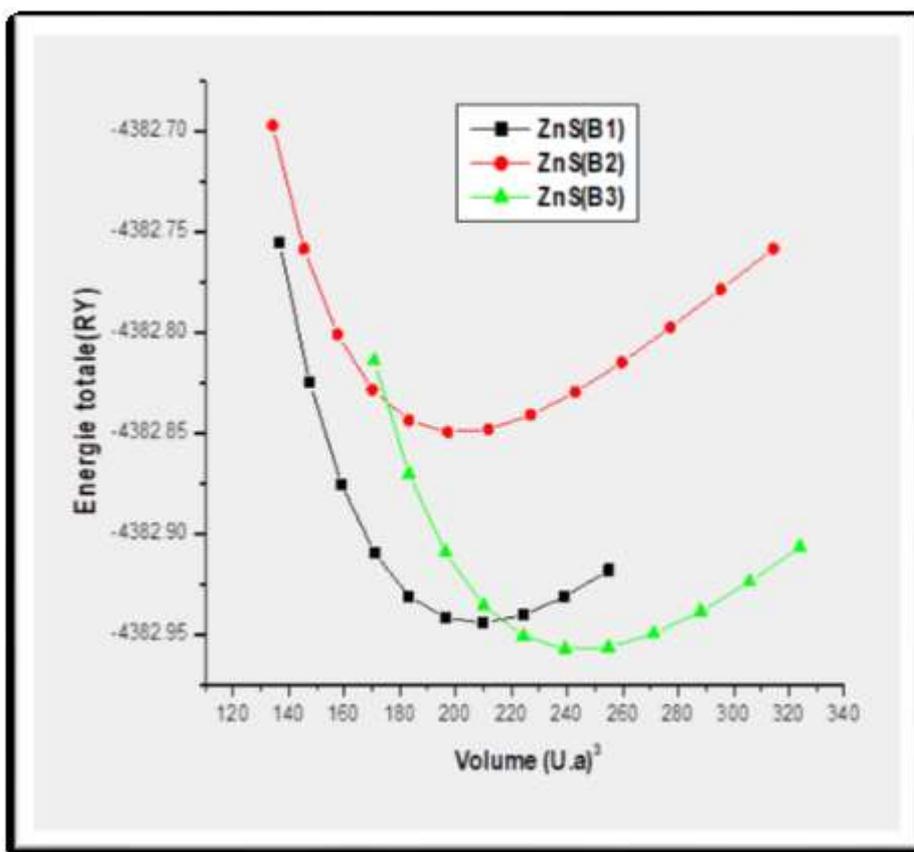


Figure III. 4 : Les Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les différentes phases pour le composé ZnS.

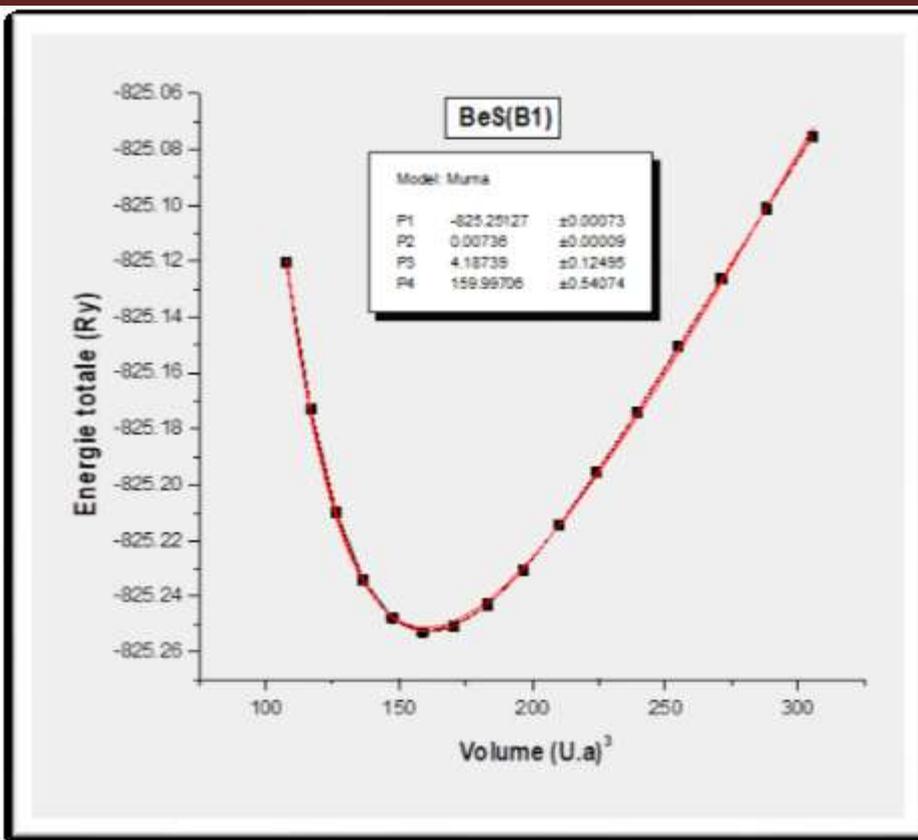


Figure III. 5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'BeS (B1).

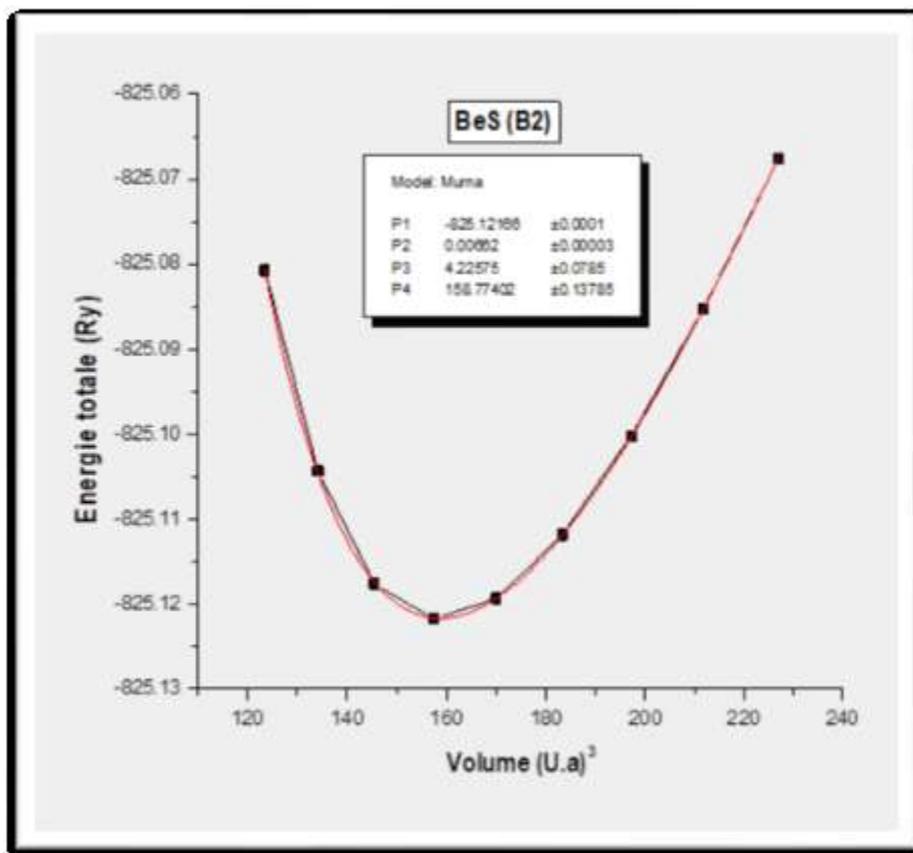


Figure III. 6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'BeS (B2).

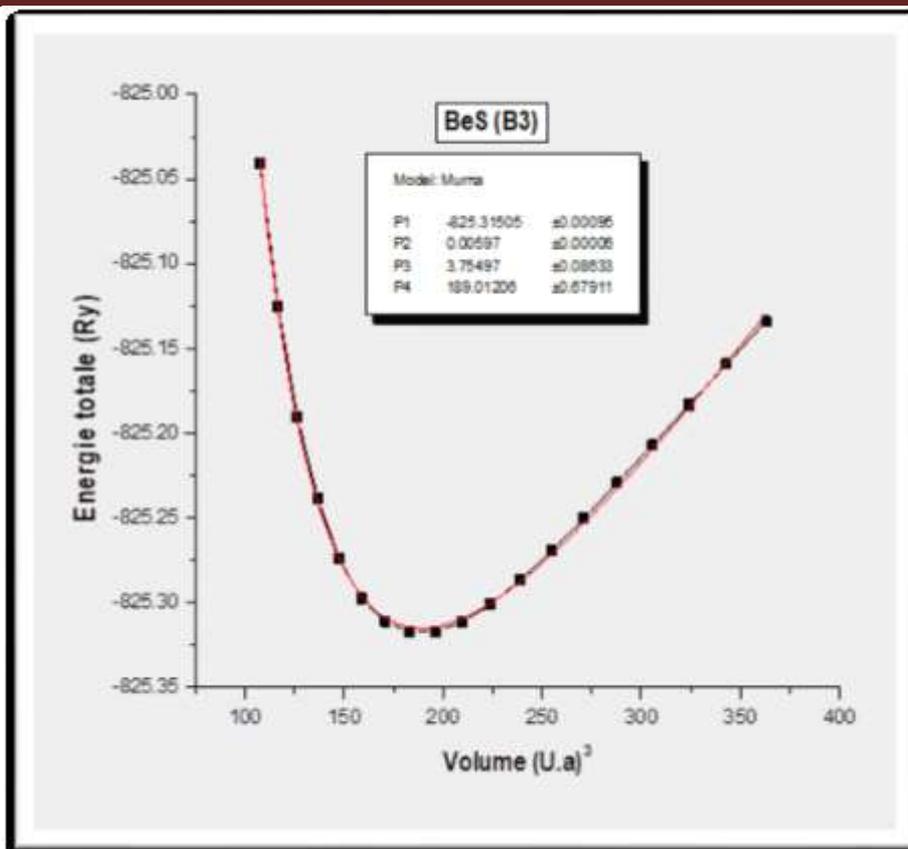


Figure III. 7 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'BeS (B3).

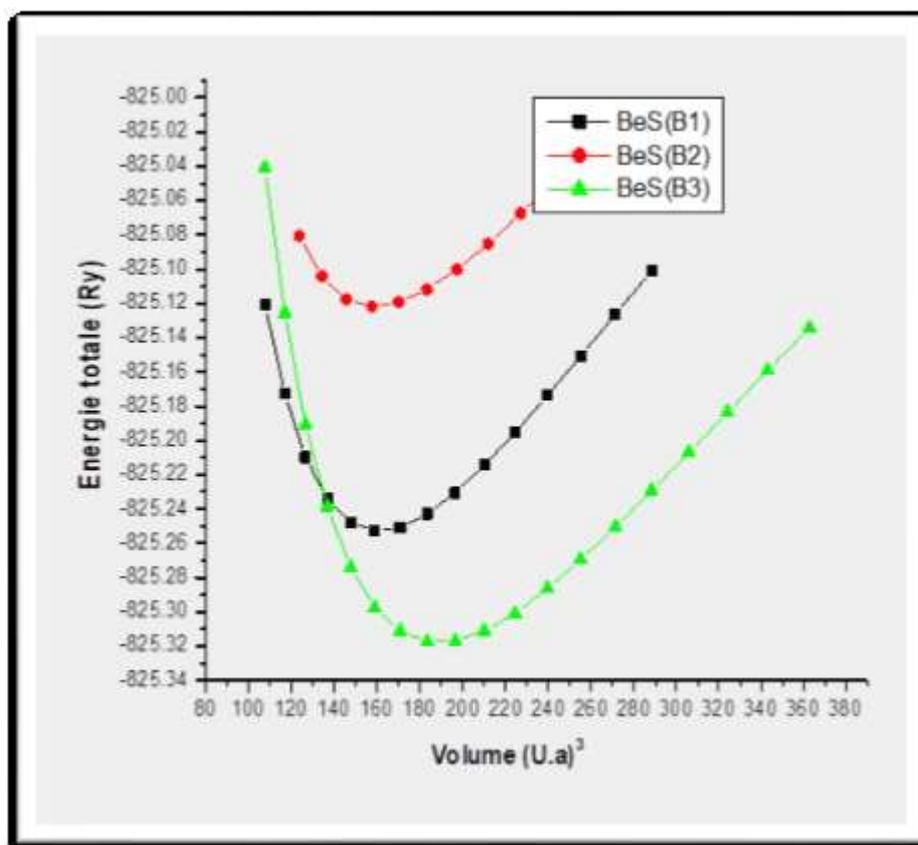


Figure III. 8 : Les Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les différentes phases pour le composé BeS.

Chapitre III : Résultats et discussions

A partir des Figures(III-4) et (III-8), On peut tirer que le minimum le plus bas des courbes d'énergie des deux binaires dans les trois phases (B1,B2 et B3) est celui de la courbe correspond à la structure (B3) qui est la structure la plus stable. Donc on peut dire que les deux binaires ZnS et BeS se cristallisent sous la structure Zinc blende (B3).

Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée B'_0 des composés ZnS et BeS dans la structure zinc-blende présentés et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques dans le Tableau (III-1). La détermination de ces paramètres permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques.

Composé		$a_0(\text{Å})$	B_0 (GPa)	B'_0
ZnS	Notre travail	5.27	94.17	4.18
	Expérience	5.41 ^a _5.41 ^a	76.9 ^a _81.8 ^b	3.6 ^b
	Autres résultats	5.311 ^c _5.29 ^d	87.835 ^c _85.7 ^d	4.455 ^c
BeS	Notre travail	4.83	87.76	3.75
	Expérience	4.87 ^f	105.0 ^f	-
	Autres résultats	4.806 ^j _4.865 ^h 4.818 ⁱ	110.72 ^j _102.8 ^h 97.78 ⁱ	-

a réf. [4], b réf. [5], c réf. [6], d réf. [7], e réf. [8], f réf. [9], j réf. [10], h réf. [11], i réf. [12].

Tableau (III- 1) : Paramètre de réseau (a) et le module de compression B et sa dérivée B' pour binaire ZnS et BeS dans la phase zinc blende.

Dans la phase Zinc blende, les valeurs de notre constante de réseau pour les binaire ZnS et BeS calculée à partir de LDA est avec un excellent accord avec les valeurs théoriques [7,12] et proches des autres résultats expérimentales .même pour les valeurs de drivé de module de compressibilité B'_0 .

Mais on remarque que les valeurs de module de compressibilité B_0 obtenues sont supérieurs aux des autres valeurs pour le composé BeS et inverse pour ZnS.

On peut dire que l'approximation LDA est capable de nous fournir une estimation raisonnable du B_0 .

III.2.3 Propriétés électroniques :

En utilisant les paramètres d'équilibre qu'on a obtenus, les structures de bandes électroniques des deux binaires sont calculées le long des différentes directions de haute symétrie par l'utilisation de l'approximation LDA. Les courbes correspondantes sont représentées dans la Figure (III-9) et (III-10). Les valeurs des énergies des bandes interdites (Gap) des binaires ZnS et BeS sont listées dans le tableau (III-2). Elles sont comparées avec les données expérimentales.

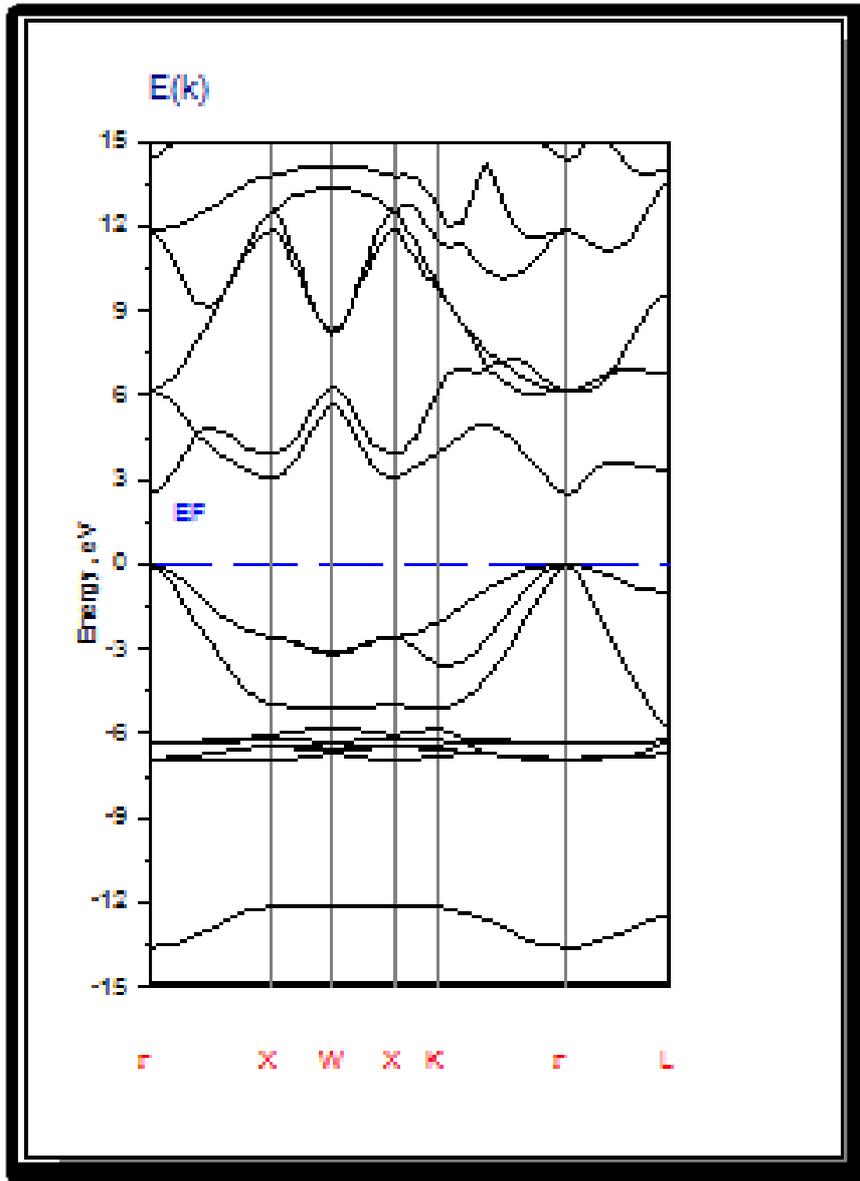


Figure III. 9 : Structure de bandes du composé ZnS.

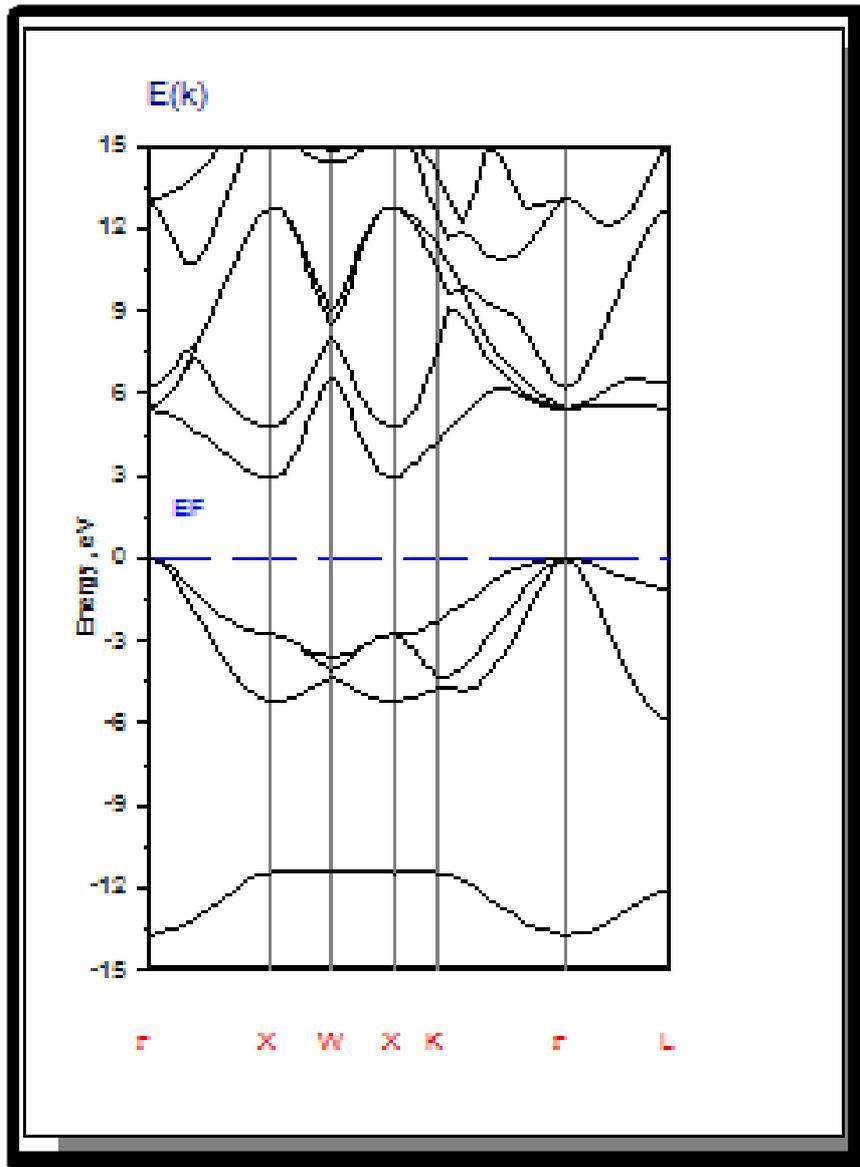


Figure III. 10 : Structure de bandes du composé BeS

Chapitre III : Résultats et discussions

D'après les Figures (III-9) et (III-10), nous remarquons que nos composés binaires ZnS et BeS ont une structure de bande similaire. , Alors le composé binaire ZnS possède un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et un gap indirect pour le composé BeS dans la direction $\Gamma \rightarrow X$. Toute fois ces gaps sont sous-estimés en comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans le tableau (III-2) des deux binaires, on compare nos valeurs des gaps calculés par des différentes valeurs expérimentales et théoriques.

Energie du gap E_g (eV)			
Composé	Notre travail	Expérience	Autres résultats
ZnS	2.25	3.82 ^a	1.855 ^b _ 2.37 ^c
BeS	5.3	5.5 ^d	5.51 ^e _ 5.40 ^f

a réf. [13], b réf. [8], c réf. [5], d réf. [14], e réf [15]. , f réf. [16].

Tableau (III- 2) : Energies des gaps des composés ZnS et BeS.

On remarque que les valeurs des gaps d'énergies calculés ont plus proche des autres résultats théoriques et expérimentales.

III.3 L'Alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xS$:

III.3.1 Méthode de calcul :

Les méthodes traditionnelles, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [17] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [18], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [19,20] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général,



Où, à l'équilibre, et sont les paramètres des réseaux des matériaux parents AC et

BC, le paramètre du réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de AB comprimé le pas du réseau a de l'alliage devient en fonction de x .

$$a(x) = A_{1-x} B_x C = (1-x) a_{AC} + x a_{BC}. \quad (IV -2)$$

La valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation (IV -2), ce qui équivaut à l'application de la loi de Végard [14] pour la concentration x .

III.3.2 Propriétés structurales :

Afin de réaliser notre étude, nous avons utilisé la méthode FP-LMTO. Ces calculs ont été effectués dans les approximations LDA, avec la théorie de la fonctionnelle de la DFT. Ces alliages ont été modélisés pour des compositions choisies par des super cellules cubiques répétées de huit atomes.

En raison du nombre d'atomes dans la cellule, nous avons adopté les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Ces alliages ont été étudiés dans la structure Zinc blende, Les calculs ont été effectués avec les mêmes paramètres utilisés dans l'étude des composés binaires. Dans la structure Zinc blende, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes occupant les positions suivantes: $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$; $(1/4,1/4,1/4)$, l'unité de longueur étant le paramètre de maille a .

Les Figures (III-11), (III-12) et (III-13) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0.25, 0.5$ et 0.75 par la approximation LDA.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les courbes sont ajustées à l'aide de Murnaghan [3] pour déterminer les paramètres structurales tels que: le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivé première, Les résultats sont mentionnées dans le tableau (III -3).

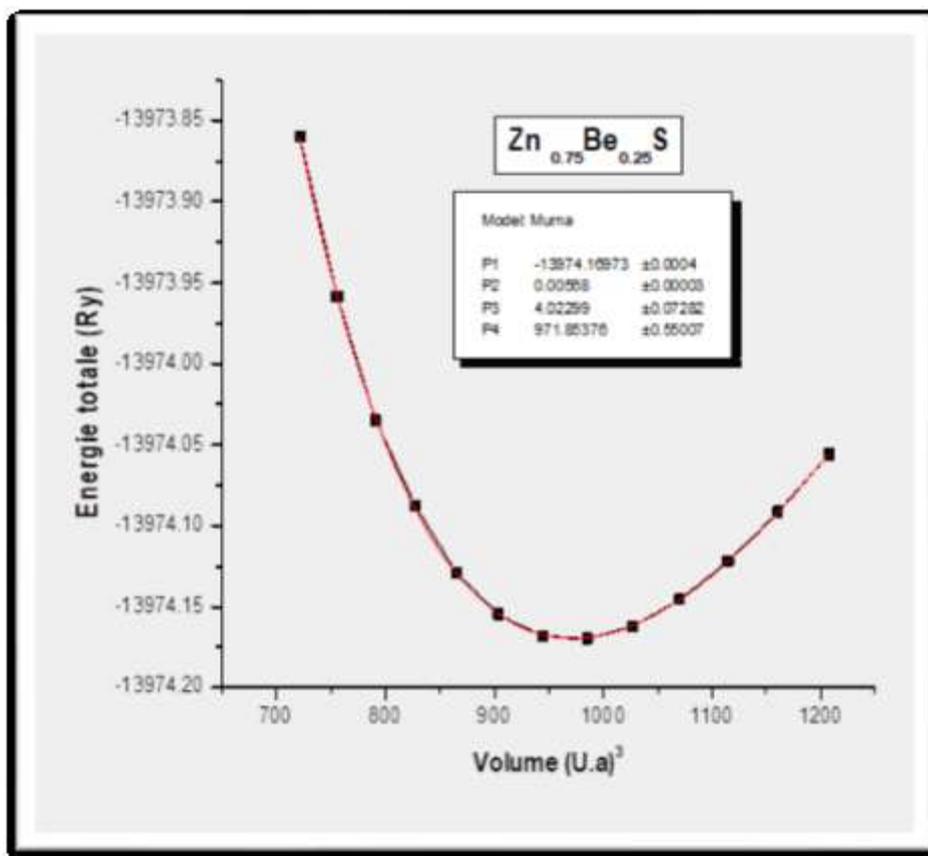


Figure III. 11 : La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du Zn_{0.75}Be_{0.25}S .

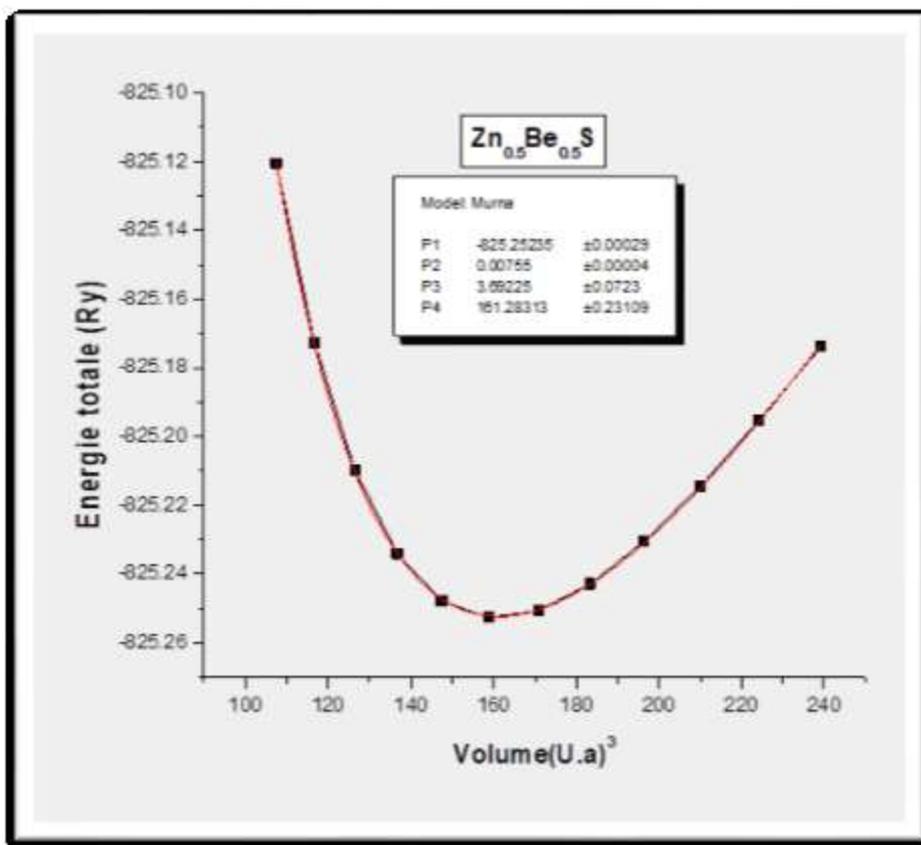


Figure III. 12 : La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Zn_{0.5}Be_{0.5}S$.

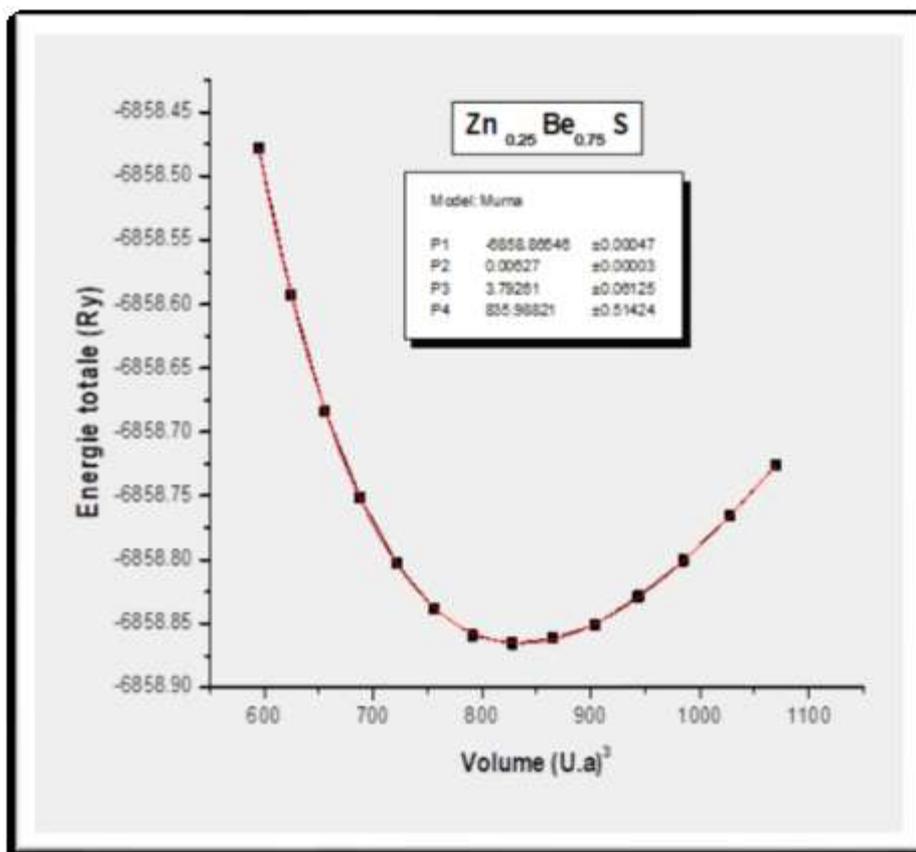


Figure III. 13 : La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $Zn_{0.25}Be_{0.75}S$.

Dans Le tableau (III-3) on résume les paramètres de ce calcul des alliages $Zn_{1-x}Be_xS$ Pour différent x.

Composé	x		$a_0(A^\circ)$	$B_0 (GPa)$	B'_0
$Zn_{1-x}Be_xS$	0.25	Notre travail	5.25	83.06	4.01
		Autres résultats	5.339 ^a _ 5.235 ^b	74.58 ^a _ 83.514 ^b	4.142 ^b
	0.5	Notre travail	5.13	87.006	4.09
		Autres résultats	5.212 ^a _ 5.118 ^b	80.748 ^a _ 89.101 ^b	4.095 ^b
	0.75	Notre travail	4.99	91.686	3.79
		Autres résultats	5.064 ^a _ 4.981 ^b	86.599 ^a _ 92.63 ^b	4.31 ^b

a réf. [21], b réf. [22].

Tableau (III- 3) : Les propriétés structurales de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$.

Comme point de départ, nous avons calculé les propriétés structurales des alliages ternaires $Zn_{1-x}Be_xS$ dans la phase zinc blende. Le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour ces alliages ternaires sont présentés et comparés avec d'autres résultats dans le tableau III-3 .On constate que le paramètre de réseau, et le dérivée de module de compressibilité obtenus sont en accord avec d'autres résultats théoriques [21, 22]. Nous remarquons que notre résultat de B_0 est beaucoup plus proche de celui de la référence [22].

La Figure (III-14) illustre la super-cellule cubique à huit atomes utilisée pour les concentrations $x=0.25, 0.5$ et 0.75 de $Zn_{1-x}Be_xS$.

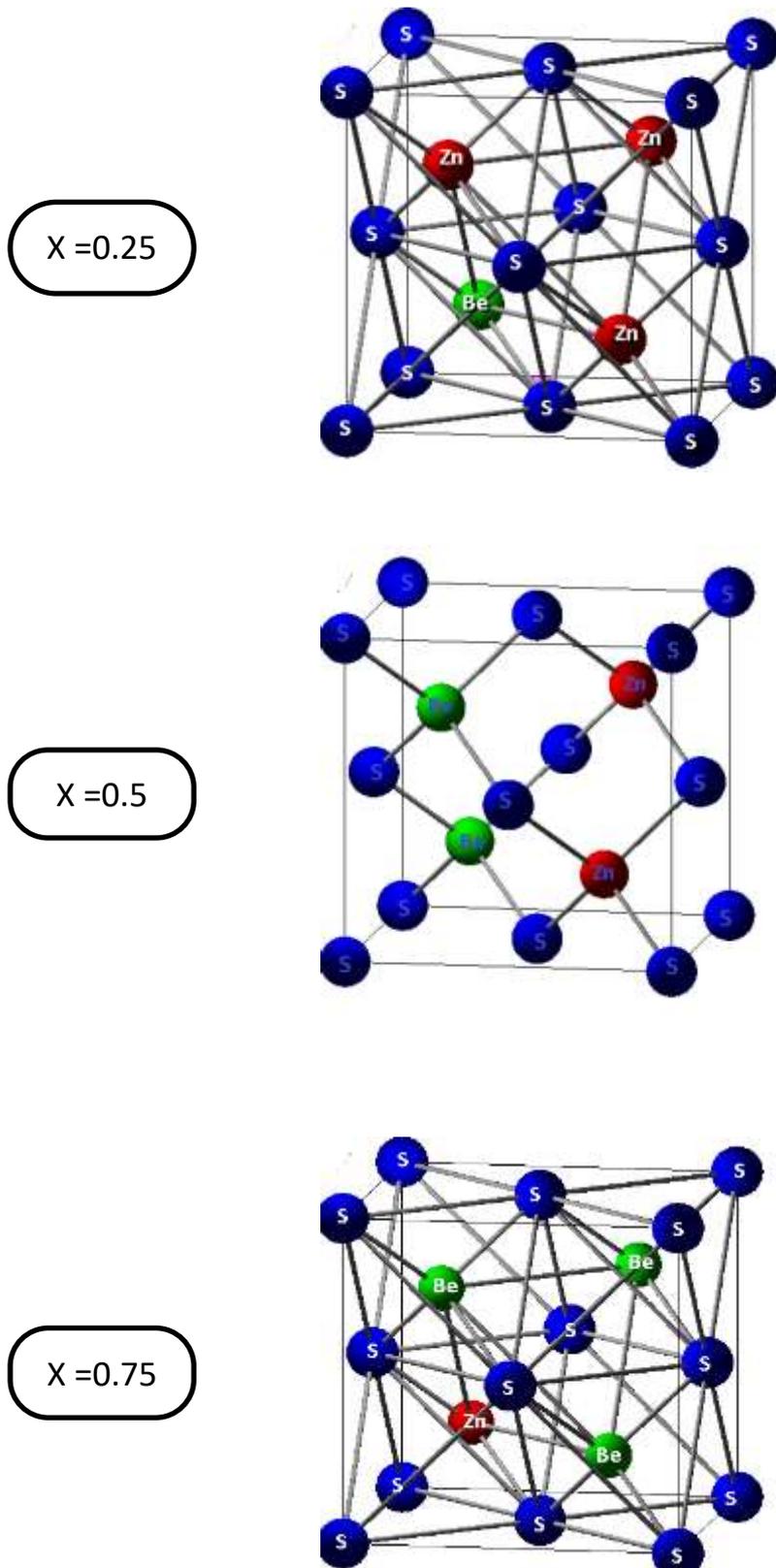


Figure III. 14 : Super-cellule cubique de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$.

III.3.3 Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires $Zn_{1-x}Be_xS$ est restreinte à l'analyse de la structure de bandes pour $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$. Ces structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés précédemment. Les Figures (III-15), (III-16) et (III-17) présentent les structures de bandes électroniques de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$ en l'équilibre la approximation LDA.

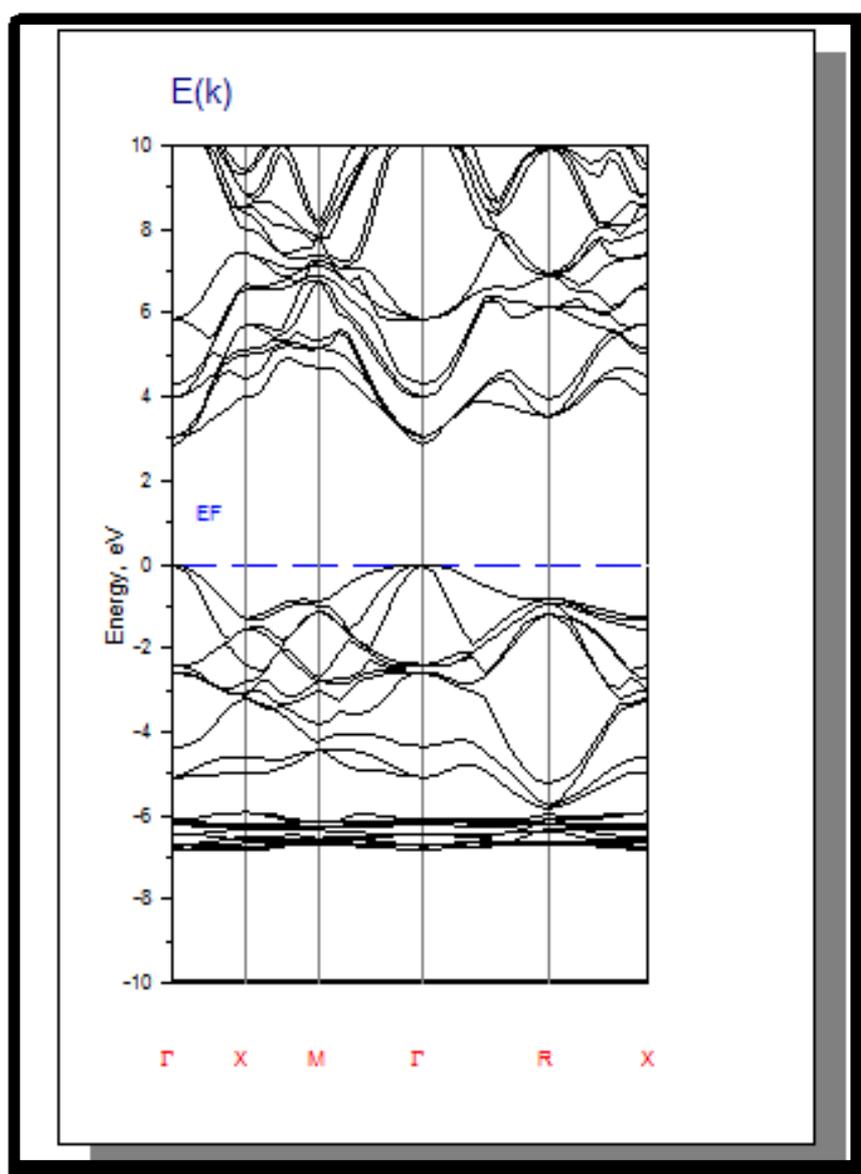


Figure III. 15 : Structures de bande du $Zn_{0.75}Be_{0.25}S$.

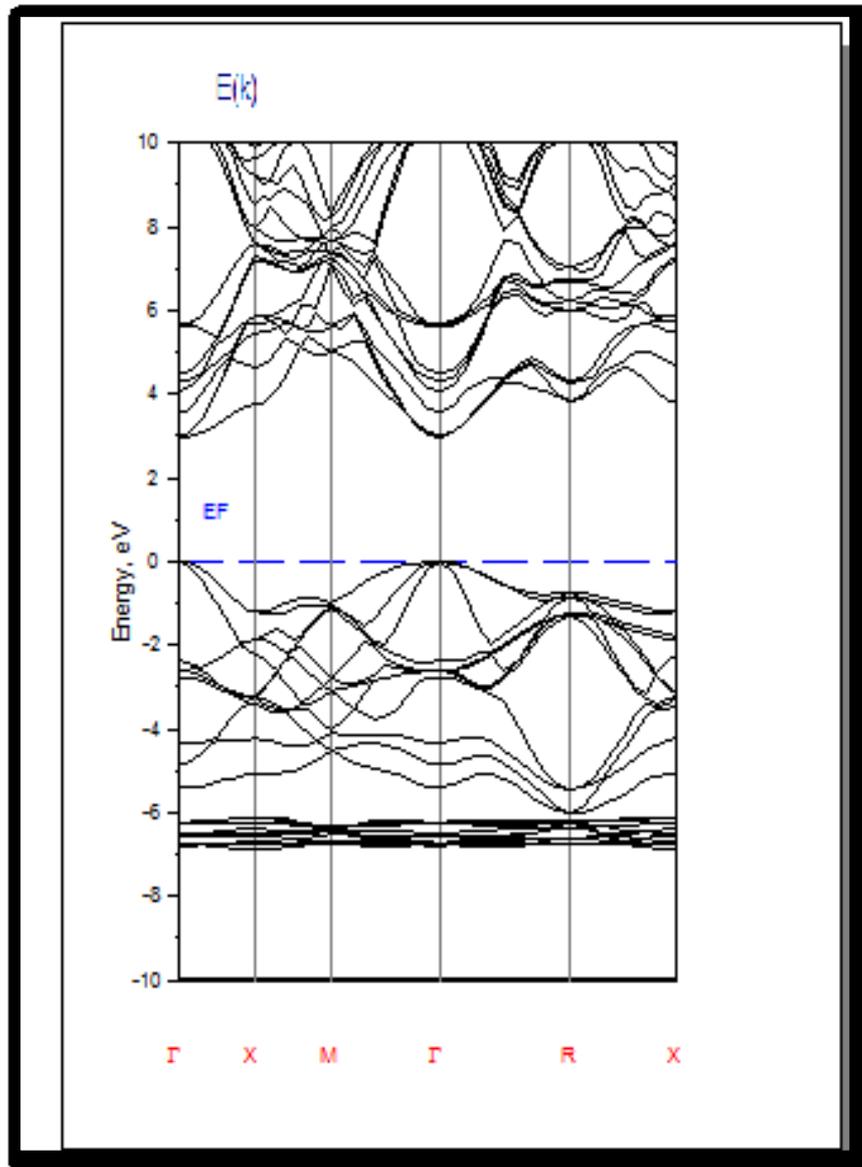


Figure III. 16 : Structure de bande du Zn_{0.5}Be_{0.5}S.

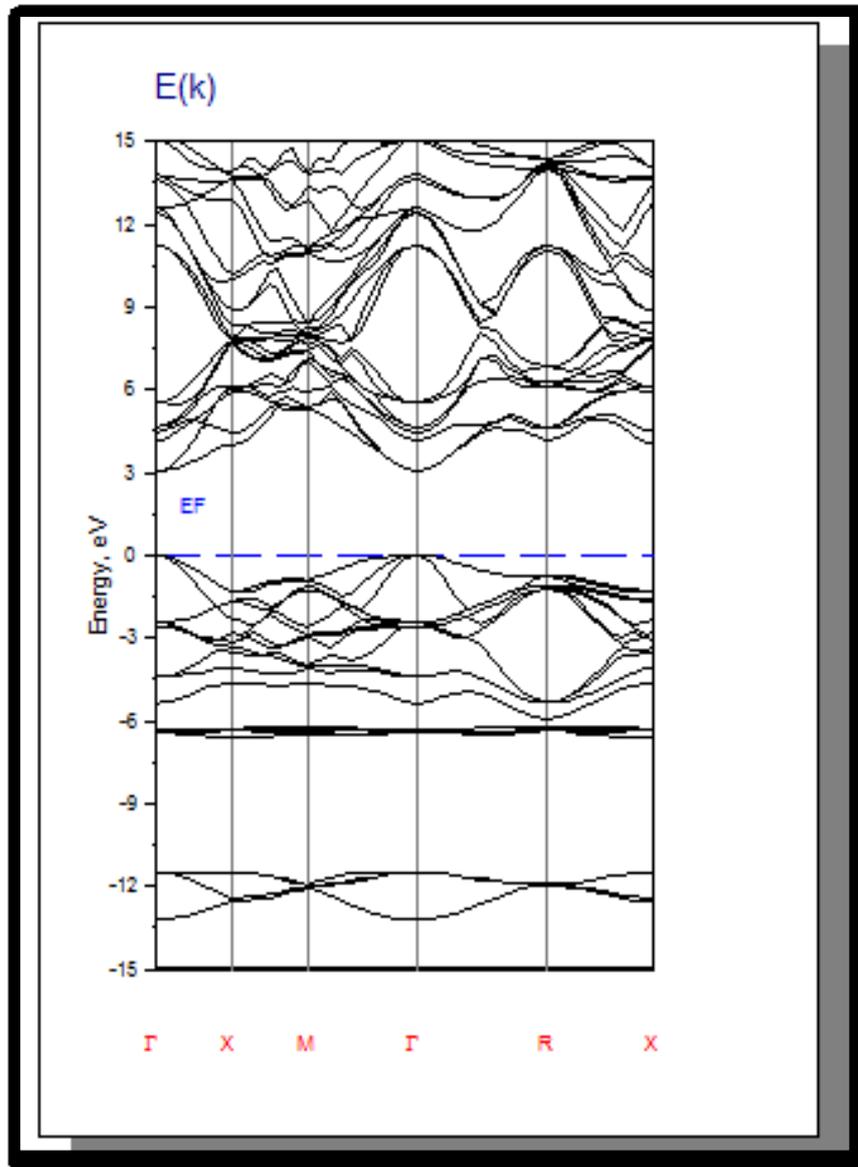


Figure III. 17 : Structures de bande du $\text{Zn}_{0.25}\text{Be}_{0.75}\text{S}$.

Chapitre III : Résultats et discussions

Nous avons tracé la structure de bandes à l'équilibre et à un paramètre de réseau moyen $a(x)$ {Figures (III-15), (III-16) et (III-17)} de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$. Les résultats montrent que l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$ possède un gap direct avec un minimum de la bande de conduction au point Γ pour les trois concentrations $x=0.25, 0.50$ et 0.75 . Les gaps calculés pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$ en phase zinc blende à l'équilibre.

Le tableau (III-4) contient l'énergie du gap de l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$ dans la structure (B3) pour les trois valeurs $x=0.25, 0.50$ et 0.75 en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

Energie du gap E_g (eV)			
Composé	x	Notre travail	Autres résultats
$\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$	0.25	2.8	2.817 ^b
	0.5	3	2.95 ^b
	0.75	3.1	2.94 ^b

^b réf. [22].

Tableau (III- 4) Energie du gap de l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$ (Zinc blende) en fonction de la concentration.

Le Tableau (III-4) présente les gaps d'énergies calculés et observés [22] pour l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$.

Nous remarquons que les gaps d'énergie calculés sont en très bon accord avec les résultats théoriques.

Malheureusement, à notre connaissance, il n'existe pas d'études expérimentales.

Conclusion générale:

L'objectif de ce mémoire a été de présenter une étude théorique sur les propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteur ZnS et BeS et leur alliage ternaire $Zn_{1-x} Be_x S$ ($x=0.25, 0.5$ et 0.75) en utilisant la méthode FP-LMTO. Dans cette méthode le potentiel utilisé est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour les propriétés structurales, nous avons aussi identifié la structure dans laquelle se cristallisent les deux binaires ZnS et BeS parmi les structures (B1, B2, B3), et on a trouvé que la structure (B3) Zinc blende est la structure appropriée. Nous avons aussi identifié les propriétés de l'équilibre statique, telle que les paramètres du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 dans la phase B3 pour les deux binaires ZnS, BeS et le ternaire $Zn_{1-x} Be_x S$ pour les concentrations ($x=0.25, 0.5$ et 0.75).

Ce qui concerne les propriétés électroniques nous avons calculé la structure de bande pour chaque matériau dans la structure B3, les résultats ont montré que chacun d'eux possède un gap direct.

Sachant que les résultats que nous avons obtenus étaient en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Cela prouve l'exactitude de la méthode utilisée (FP-LMTO).

Références :

- [1] ZEGHAD Aldjia, Mémoire de master ,«Etude des propriétés physiques des semi-conducteurs par la méthode Ab-initio» , UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA .
- [2] A.JAAFRI, Thèse de Doctorat , «Université de Strasbourg, Strasbourg », France, (2010).
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 244.
- [4] S. Des greniers, L. Beaulieu, I. Lepage, Phys. Rev. B 61 (2000) 8726.
- [5] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based super lattices, Physic review B Vol52, 3 (1995).
- [6] H. Hakan Gürel, Özden Akinci, Hilmi Ünlü, Journal of Super lattices and Microstructures 51 (2012) 725.
- [7] Z. Nourbakhsh, Structural, electronic and optical properties of ZnX and CdX compounds (X = Se, Te and S) under hydrostatic pressure, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698.
- [8] B. N. Brahmi, A. E. Merad, M. R. Boufatah, propriétés électroniques du ZnX (X=S, Se,Te) via des approximations quantiques étude par la fonctionnelle de la densité, CNPA VIII, Béjaia 11-13 novembre 2008.
- [9] C. Narayana, V.J. Nesamang, et A.L. Ruoff, Phys.Rev.B 56, (1997) 14338.
- [10] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhetto, R. Khenata, B. Soudini, Y. Al-Douri, H. Baltache, Computational Materials Science 37 (2006) 292–299.
- [11] G. Kalpana, G. Pari, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharyya, Int. J. Mod. Phys. B 12 (1998) 1975.
- [12] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El. Haj. Hassan, R. Khenata, et M. Doui-Aici, Phys. Stat Sol. (b) 245, (2007) 106.
- [13] W.H. Strehlow and E.L. Cook, J. Phys. Chem. Ref. Data 2, (1973) 163.
- [14] W.M. Yim, J.P. Dismukes, E.J. Stofko, et R.J. Poff, J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 501.
- [15] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, Phys. Rev. B 55: 14043 1997.
- [16] P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, Solid State Commun. 98: 741, 1996.
- [17] R.H. Parmenter, Phys. Rev. 97, 587 (1955).
- [18] S. Krishnamurthy, A. Sher and A.B. Chen, Phys. Rev. Lett. 55, 320 (1985).
- [19] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. B 31, 2561 (1985).
- [20] J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B 34, 5992 (1986).
- [21] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, phys. stat. sol. (b) 243, 1296 (2006).

[22]M. Ameri, D. Rached , M. Rabah , F. El Haj Hassan , R. Khenata , and M. Doui-Aici
,phys. stat. sol. (b) 245 ,106 (2008).