



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

➤ Adem Abdelouahab

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nanostructures Semiconductrices

Intitulé

*Etude des propriétés structurales et électronique de
L'alliage $Zn_xBe_{1-x}Te$
Par la méthode FP-LMTO*

Devant le jury composé de :

| | | |
|---------------------------|--|--|
| Président | M^f. BENALIA SALAH EDDINE | Pr. C. Universitaire de Tissemsilt |
| Directeur de thèse | M^f. BELFDAL ABDELKARIM | MAB. C. Universitaire de Sougeur |
| Examineur | M^f. ZERRUKI TAYEB | MAA. C. Universitaire de Tissemsilt |

Année universitaire : 2020/2021

Sommaire

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs binaires II -VI

| | |
|---|---|
| I-1- Introduction Général..... | 1 |
| I-2- Généralité sur les matériaux semi-conducteurs binaires II -VI..... | 3 |
| I-2-1- Définition des semi-conducteurs..... | 3 |
| I-2-2- Définition des semi-conducteurs binaires II -VI..... | 3 |
| I-2-3- Les propriétés physiques des semi-conducteurs binaires II -VI..... | 3 |
| I-2-3-1- Les propriétés structurales..... | 3 |
| I-2-3-2- Les propriétés électroniques..... | 7 |
| I-3- Généralité sur les deux binaires ZnTe et BeTe..... | 7 |
| I-3-1- Les éléments Zn, Be et Te..... | 9 |
| I-3-2- Les deux binaires ZnTe et BeTe..... | 9 |

Chapitre II : Méthodes de calcul

| | |
|---|----|
| Introduction..... | 10 |
| II.2. Hamiltonien exact du cristal..... | 11 |
| II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer..... | 12 |
| II.2.2. Approximation de Hartree | 13 |
| II.2.1.2. Approximation de Hartree-Fock..... | 14 |
| II.3. Théorie fonctionnelle de la densité DFT..... | 15 |
| II.3.1. Equations de Kohn et Sham..... | 16 |
| II.4. Approximation pour le terme d'échange et de corrélation (XC)..... | 17 |
| II.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)..... | 18 |
| II.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 19 |
| II.5. La méthode utilisée "Full Potential Linear Muffin Tin Orbital" FP-LMTO..... | 20 |
| II.6. Instruction de base..... | 21 |
| II.7. Fonctions de base..... | 21 |
| II.8. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO..... | 21 |
| Références | 22 |
| Références | 23 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III. 1. Introduction..... | 25 |
| III. 2. Etude des propriété structural et électronique | 25 |
| III-2-1-1-Tellure de Zinc ZnTe..... | 26 |
| III-2-1-2 Tellure de Béryllium BeTe..... | 27 |
| III-2-2-1-1-Propriétés structurales..... | 31 |
| III-2-2-1 Propriétés électroniques | 34 |
| Conclusion | 42 |
| Références..... | 43 |

Introduction générale

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

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

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

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

Notons que l'étude des solides est étroitement liée à l'évaluation des interactions mutuelles entre les noyaux et les électrons constituant le matériau à étudier. Mais leurs propriétés résultent de l'interaction des électrons de valence. En effet, une autre approximation est nécessaire à être incorporée dans la DFT pour réduire

Considérablement le temps de calcul et rendre favorablement possible de négliger les effets relativistes dus aux électrons fortement liés aux noyaux (électrons de cœur). En d'autres termes, cette approche consiste à séparer les électrons de cœur (traités comme cœur gelé avec les noyaux) et les électrons de valence (traités explicitement).

Les semi-conducteurs binaires composés des éléments du groupe II tel que (Be, Mg) et VI (S, Se, Te) ont un large gap, cristallisent dans les structures, zinc-blende, (Rock-Salt) respectivement. Ces composés ont un impact technologique dans différentes applications en optoélectroniques et sont capable de fonctionner à température élevée. Les alliages ternaires $\text{BeS}_x\text{Se}_{1-x}$ sont des semi-conducteurs formés par les éléments du groupe II et VI

Ainsi l'objectif de cette étude est une investigation des propriétés structurales et électronique des deux binaires Le tellure de zinc (Zn Te) et le Béryllium de telluride (Be Te) et leur alliage $\text{Zn}_x\text{Be}_{1-x}\text{Te}$ expérimentalement, il est constaté que sous les conditions ambiantes, la structure la plus stable pour ces composés est la structure (B3)

Ce travail est organisé comme suit :

Cette thèse est scindée sur trois chapitre, Le premier chapitre est destiné une généralité sur les semi-conducteurs binaires IB-VIIB et leurs propriétés physiques (structurales et électronique).

Dans le deuxième chapitre nous représentons les notions théorique et méthodes de calcul et se bases sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), On représente : l'équation de Schrodinger et quelques des approximations qui resoude l'équation

Et dernièrement nous exposons le troisième chapitre notre travail de recherche en discutons les résultats obtenus.

Et nous terminerons une conclusion générale.

I-1- Généralités sur les semi-conducteurs binaires II -VI

I-1-1- Définition des semi-conducteurs :

Le semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

La famille des matériaux semi-conducteurs, isolant à bande interdite de l'ordre de 1 eV, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV).

I-2-1- Définition des matériaux semi-conducteurs binaires :

Les semi-conducteurs binaires II -VI sont composés d'un atome de la deuxième colonne et d'autre de la colonne 4 dont la somme d'électrons de valence de deux atomes égale à huit (8)

I-2-2- Les propriétés physiques des semi-conducteurs binaire II -VI

I-2-3- Les propriétés structurales ; structure cristalline [1]

Les semi-conducteurs se présente sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. Les composés binaires II -VI

Possèdent, en générale, trois structures cristallines :

Cubique à faces centrées (la structure NaCl), cubique centré (La structure CsCl) et zinc blende (ZnS)

a) la structure NaCl(B1)

Les ions chlorures constituent un réseau(cfc) 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 ($N_o = 4$). On peut également décrire le réseau comme étant la superposition de 2 réseaux de type F décalés d'un demi-arrêt 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

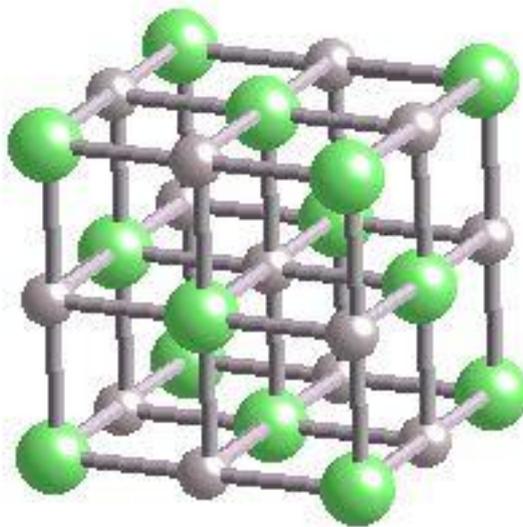


Figure 1.1 : structure Rock Salt (NaCl)

- **Les vecteurs primitifs**

$$\mathbf{A}_1 = \frac{1}{2} a \mathbf{Y} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z}$$

$$\mathbf{A}_2 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z}$$

$$\mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Y}$$

- **Les vecteurs de base**

$$\mathbf{B}_1 = 0 \quad (\text{Na})$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{A}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Y} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z} \quad (\text{Cl})$$

b) La 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 suivants :

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

Nombre de motif CsCl : 1

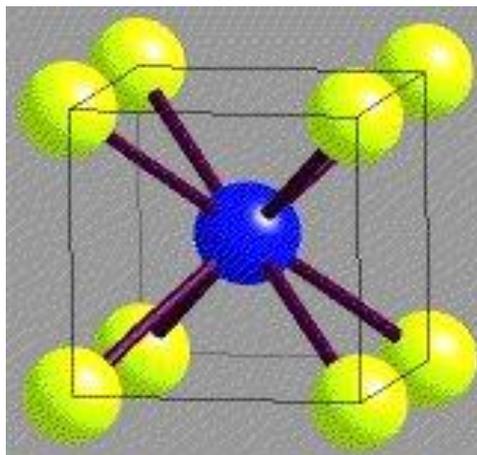


Figure1.2 : structure CsCl

- **Les vecteurs primitifs**

$$\mathbf{A}_1 = a\mathbf{X}$$

$$\mathbf{A}_2 = a\mathbf{Y}$$

$$\mathbf{A}_3 = a\mathbf{Z}$$

- **Les vecteurs de base**

$$\mathbf{B}_1 = 0$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{A}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Y} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z}$$

C) La structure zinc blende (B3)

Les ions sulfure constituent un réseau cubique à face centré (F), impliquant la présence de 4 ions S^{2-} par maille, pour satisfaire l'électroneutralité du réseau, les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques, soit 4 atomes par maille. Les caractéristiques principales de ce solide ionique sont :

Paramètre de maille : $a = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} (R_{S^{2-}} + R_{Zn^{2+}})$

Nombre de motifs : 4

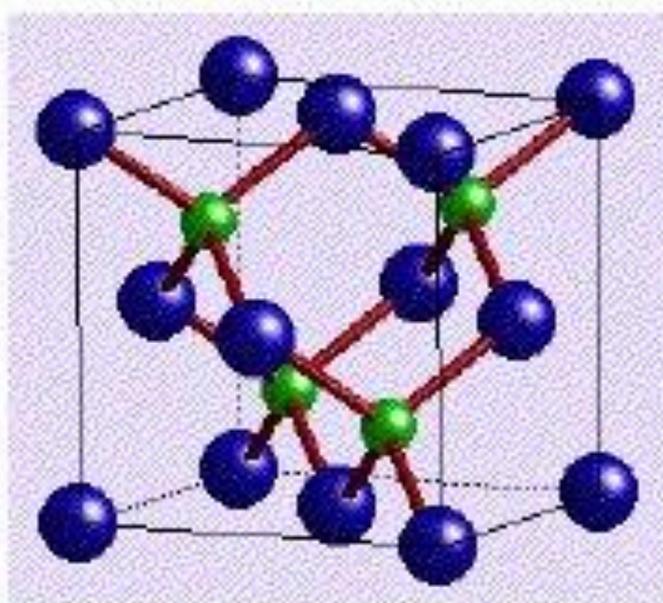


Figure 1.3 : structure zinc blende

- **Les vecteurs primitifs**

$$\mathbf{A}_1 = \frac{1}{2} a \mathbf{Y} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z}$$

$$\mathbf{A}_2 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Z}$$

$$\mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} a \mathbf{Y}$$

- **Les vecteurs de base**

$$\mathbf{B}_1 = 0 \quad (\text{Zn})$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{1}{4} \mathbf{A}_1 + \frac{1}{4} \mathbf{A}_2 + \frac{1}{4} \mathbf{A}_3 = \frac{1}{4} a \mathbf{X} + \frac{1}{4} a \mathbf{Y} + \frac{1}{4} a \mathbf{Z} \quad (\text{S})$$

I-2-3-2- Les propriétés électroniques

La structure de bande se décompose en bandes de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap [2]. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective [3]. Selon la nature du gap (direct ou indirect) et sous les conditions ambiantes

I-3- Généralité sur les deux binaires Zn Te et Be Te

1-1 Le tellure de zinc : est un composé chimique binaire de formule Zn Te. Ce solide est un matériau semi-conducteur II-VI, ayant un gap direct de 2,26 eV³. C'est habituellement un semi-conducteur de type p. Comme la plupart des matériaux semi-conducteurs composites, il possède une structure de type « blende »

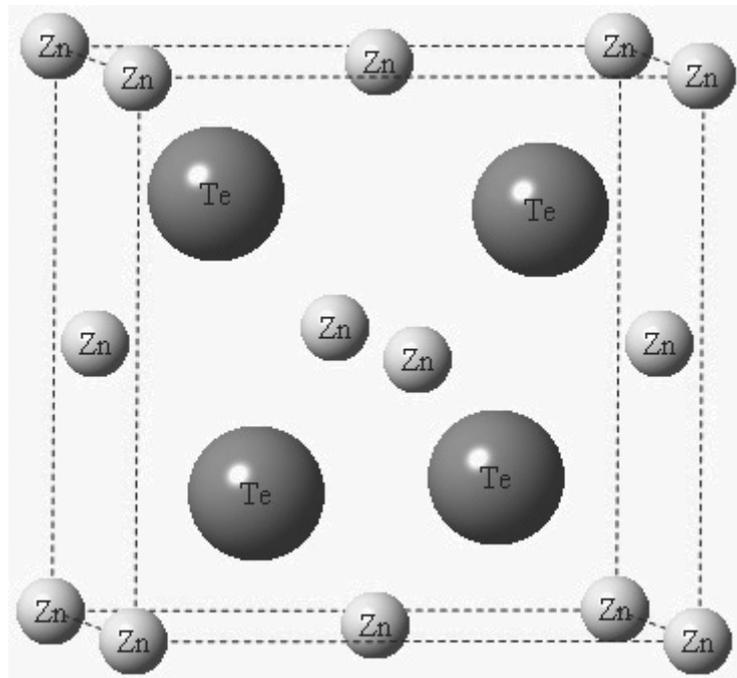


Figure 1.4 : structure de Zn Te

1-2 Le tellure de béryllium (Be Te) :

est un composé chimique du béryllium et du tellure. C'est un solide cristallin avec une constante de réseau de 0,5615 nm. C'est un semi-conducteur grand écart énergétique C'est environ 3 volts. La toxicité est inconnue. Le tellure d'hydrogène, un gaz toxique, se développe lors de l'exposition à l'eau.

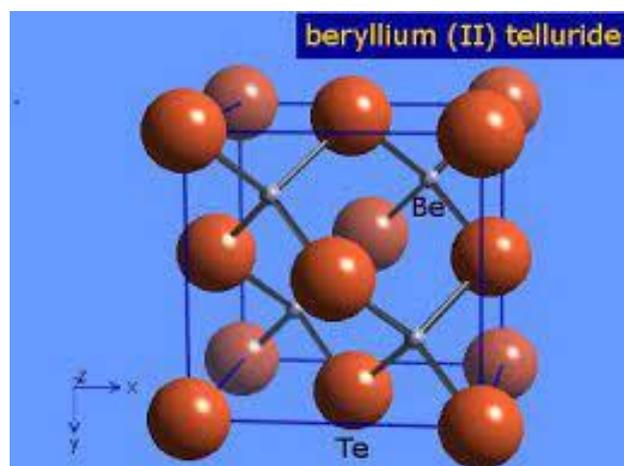


Figure1.5: structure de BeTe

-Les éléments Zn Be et Te

- **Le Zinc (Zn)**

L'élément zinc est situé dans le tableau périodique entre le cuivre et le gallium dans la première rangée des éléments de transition et dans le même groupe que le cadmium.

$^{65.38}_{30}\text{Zn}$: est un métal, sa configuration électronique est : $(\text{Ar}) 3d^{10} 4s^2$

- **Le béryllium (Be)**

L'élément de béryllium est situé dans le tableau périodique entre le lithium et bore et Le **(Be)** de famille métaux alcalino-terreux

$^{9.012182}_4\text{Be}$: sa configuration électronique est : $(\text{He}) 2s^2$

- **Le Tellure (Te)**

L'élément de Tellure est situé dans le tableau périodique entre l'Antimoine et le Iode et même rangée des éléments de metalloïdes

$^{127.60}_{52}\text{Te}$: sa configuration électronique est : $(\text{Kr}) 4d^{10} 5s^2 5p^4$

I-3-2- Les deux binaires ZnTe et BeTe

Selon la configuration électronique des trois éléments Zn, Be et Te, la couche de valence de l'atome de béryllium est caractérisée par la participation des électrons (S), l'atomes du Zinc et du

Tellure possèdent des électrons (4S) et (5p) respectivement dans leurs couches de valence. Ce qu'est intéressant est la présence des orbitales (2s) dans la couche périphérique de béryllium

Niveau énergétique des électrons (5p) du Tellure et loin de celle des électrons (5S) du Zinc, la

La structure électronique unique de ces atomes mène à une diversité dans les Applications de ces composés.

II.1. Introduction :

L'étude des structures de bandes permet d'interpréter plusieurs phénomènes physiques, qui se déroulent dans les corps solides. Dans ces corps, cette structure peut être obtenue en tenant compte de toutes les interactions existantes entre les noyaux et les électrons. Les résolutions des équations générales sont impossibles, mais on peut toujours adopter des modèles simplifiés pour pouvoir obtenir des solutions approchées.

Dans ce chapitre, on expose d'une manière brièvement la méthode de calcul utilisée dans ce travail.

La **DFT** fournit une méthodologie de la mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock (**HF**). Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (grosses molécules, solides) avec une grande précision comparativement à la méthode **HF** qui requiert un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La **DFT** présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. L'introduction du terme d'échange et de corrélation a permis d'atteindre une bonne exactitude dans les calculs des énergies de formation, paramètres de maille et aussi des énergies de surface comme ça a été discuté par Perdew et ses collègues [4, 5].

II.2. Hamiltonien exact du cristal :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger : $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ (2.1)

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{T}_e \quad (2.2)$$

\mathbf{T}_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

\mathbf{V}_{nn} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

\mathbf{V}_{ne} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

\mathbf{V}_{ee} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

\mathbf{T}_e : l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (2.1) avec $\mathbf{H}_{\text{total}}$ conduit à la résolution d'un problème à \mathbf{N} corps.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

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. Suivant Born et Oppenheimer [6], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} \quad (2.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement \mathbf{T}_n et \mathbf{V}_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II.2.2. Approximation de Hartree :

La résolution de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien, nécessite une autre approximation qui consiste à considérer l'ensemble des interactions entre les électrons comme étant une interaction d'un électron avec un champ moyen (self consistant) créé par tous les autres électrons du solide [7]. La fonction d'onde de ce système sera alors réduite à un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$:

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

L'équation de Schrödinger serait la somme d'un Hamiltonien mono-électronique :

$$\mathbf{H}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.5)$$

Avec :

$$\mathbf{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_{r_i} + V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.6)$$

où \mathbf{V}_{ext} est le potentiel d'interaction noyaux-électron.

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock [8] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du «principe d'exclusion de Pauli» pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique Ψ comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonction d'onde mono-électronique.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & & & \\ \dots & & & \\ \Psi_N(1) & & & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue par une minimisation de l'hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel:

$$E(\Psi) = \frac{\int \Psi^* . H . \Psi}{\int \Psi^* . \Psi} . dt \quad (2.8)$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde est recherchée en basant sur cette procédure. Avec cette idée, Hartree-Fock ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue comme les équations de Hartree-Fock, qu'ils peuvent être vue comme les équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons.

II.3. Théorie de la Fonctionnelle de densité (DFT) :

La théorie fonctionnelle de la densité est proposée par Hohenberg et Kohn [9]. Son principe considère que chaque état possédant une énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représenté comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$, $E=E[n(\mathbf{r})]$.

Cette considération nous guide vers le théorème de Hohenberg et Kohn [9] qui est la base de la théorie fonctionnelle de la densité. Ce théorème montre que la vraie densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise l'énergie $E[n(\mathbf{r})]$ et toutes les autres propriétés sont fonctionnelles de la densité de l'état fondamental. L'énergie totale s'écrit :

$$E=E[n(\mathbf{r})]=F[n(\mathbf{r})]+\int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel extérieur, $F[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, cette dernière est une fonction universelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ et ne dépend pas du potentiel extérieur. Elle est valable pour l'atome, molécule et solide. Les différentes interactions présentes dans la fonctionnelle seront disponibles que si la fonctionnelle de Kohn et Sham est connue. D'après Kohn et Sham [10] la fonctionnelle $F[n(\mathbf{r})]$ s'écrit sous la forme suivante :

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{e-e}[n(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

avec $T[n(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique et $V_{e-e}[n(\mathbf{r})]$ le potentiel d'interaction électron-électron.

Si nous avons un ensemble d'électrons non interagissant dans un potentiel complexe avec la même densité $n(\mathbf{r})$ alors,

$$E[n(\mathbf{r})] = T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.11)$$

J : l'énergie d'interaction de coulomb classique, son expression est :

$$J[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})]$: l'énergie du système non interagissant et elle est donnée par,

$$T^{\text{non-int}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \Psi_i|^2 \quad (2.13)$$

avec $\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ est l'énergie potentielle d'interaction avec le champ extérieur. l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} pour tout le volume est exprimée par :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int \mathcal{E}_{xc}^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Le terme d'échange et de corrélation résulte de l'interaction électron-électron. Cette interaction est de nature électrostatique (coulombienne) et traduit la répulsion entre les électrons. Donc pour résoudre ce problème, on suppose que les électrons ont des configurations spatiales distinctes, ce qui diminue leurs énergies d'interaction.

La connaissance du terme d'échange et corrélation est alors nécessaire pour la résolution du système électronique. Puisque $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ n'est pas connue exactement, on fait appel alors à l'approximation de la densité locale.

II.3.1. Les équations de Kohn et Sham :

D'après Kohn et Sham [10], la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suit :

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

avec .:

- . n_i : le nombre d'occupation
- . E_i : la valeur propre d'un seul électron dans l'état i
- . ψ_i : la fonction propre d'un seul électron dans l'état i
- . $V(\mathbf{r})$: le potentiel de Coulomb
- . $V_H(\mathbf{r})$: le potentiel électronique de Hartree qui est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

$V_{xc}[n(\mathbf{r})]$: le potentiel d'échange et de corrélation obtenu par la simple dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (2.17)$$

Comme chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons, les équations de Kohn et Sham deviennent :

$$H\Psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \Psi_i \quad (2.18)$$

II.4.Approximation pour le terme d'échange et de corrélation (XC) :

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation. Historiquement, la première approximation proposée est celle de la densité locale (LDA : local density approximation), qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. D'autres approximations ont été élaborées dans le but d'améliorer le traitement de l'échange et de corrélation proposé par la LDA. Elles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique.

II.4.1.L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) est très utilisée comme moyen pour approximer l'énergie d'échange et de corrélation. Elle consiste à employer le terme d'échange et de corrélation correspondant à un gaz d'électron homogène possédant une densité locale $n(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} .

$$\text{Avec } V_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.19)$$

où $\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électron libre et peut être décomposée en deux contributions. Dans la LDA le terme d'échange est obtenu exactement comme suit :

$$\mathcal{E}_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.20)$$

On En déduit que :

$$V_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.21)$$

II.4.2.L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La LDA a donné des résultats très fiables dans plusieurs cas, mais son seul point faible reste qu'elle sous-estime les gaps d'énergie dans les matériaux semi-conducteurs. Ces écarts proviennent du modèle du gaz d'électrons uniforme, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. A la différence de la LDA, ici

l'énergie d'échange et de corrélation n'est plus seulement une fonction locale de la densité électronique mais dépend aussi de l'amplitude du gradient de cette même densité.

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}^{unif} [\rho(r), \Delta\rho(r)] \rho(r) dr \quad (2.22)$$

Plusieurs formes de cette approximation semi-locale ont été développées par: *Perdew et Wang* GGAPW [11], *Perdew-Burke-Ernzerhof* GGA-PBE [12] et la *Meta-GGA* [13]. La différence entre celles-ci réside dans le choix des dérivées de l'énergie XC par rapport aux gradients de densité d'ordre supérieur à un, ainsi qu'aux détails de la paramétrisation. Ces fonctionnelles apportent une certaine amélioration par rapport à la LDA, de la précision dans le calcul du paramètre de maille (avec une légère surestimation) et une meilleure estimation de l'énergie de liaison. Cependant, la valeur du gap d'énergie pour les semi-conducteurs reste considérablement sous-estimée par les méthodes GGA classiques. L'introduction de nouvelles fonctionnelles, en l'occurrence celle *Engel-Vosko* (EV-GGA) [14–16] ont permis d'améliorer le calcul du gap.

II.5. La méthode utilisée “Full Potential Linear Muffin Tin Orbital”

FP-LMTO :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [17] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations

de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employée pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [18] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

II.6. Instruction de base :

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (2.23)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (2.24)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad (2.25)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (2.26)$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (2.27)$$

II.7. Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développée pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding.

Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad (2.28)$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad (2.29)$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.9. Avantages et inconvénients de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

-les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

-Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devrait être rapide. Plus précisément, - la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

-Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace

quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués. Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Références

- [1] Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physics of semiconductor. An
- [2] Nawel. BAGHDADLI etude des proprietes optoelectronique des semiconducteur III-V a base de Galium. Thèse magister. tlemsen . 2009
- [3] Nawel. BAGHDADLI. Évolution Du paramètre exciton de BOHR EN FONCTION DES Propriétés Optoélectroniques des semiconducteurs III-V. thèse doctora.
- Introduction Including Nanophysics. second edition .springer
- [4] Perdew, J. P. Constantin, L. A. Sagvolden, E. Burke, K. Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 223002.
- [5] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Phil. Soc. 24:89, 111, 426 (1928).
- [8] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33(1986) 8822.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996) 3865.
- [13] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82(1999) 2544.
- [14] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B 42(1990) 4940.
- [15] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B 47(1993) 13164.
- [16] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B 50(1994) 10498.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).

[18] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).

Introduction :

La détermination de la structure et sa stabilité de n'importe quel matériau représente le point de départ pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci dans le but d'arriver à une caractérisation détaillée (propriétés électroniques, optiques, etc ...). Pour un cristal réel, des informations structurales très précises peuvent être obtenues par l'intermédiaire des expériences de diffraction de rayons X ou des neutrons. Plusieurs calculs ab-initio ont montré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures peut être calculée avec précision par la méthode LDA. Il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental (ou la structure la plus stable) par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles.

Dans notre travail, nous avons effectué, sur les binaires BeTe et ZnTe des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-2]. En utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [3-4] pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation. On a effectué un calcul self consistent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau correspondant à plusieurs volumes, afin de calculer les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée première) à l'équilibre des composés BeTe et ZnTe.

Nous présentons dans ce qui suit une application de la méthode FP-LMTO afin d'étudier BeTe et ZnTe dans les phases zinc blende (B3), NaCl (B1) et CsCl (B2).

Les données structurales sont déterminées par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5].

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0}}{B_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0 - 1} \dots \dots \dots (II.1)$$

Où le module de compressibilité B_0 est donné par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \dots \dots \dots (II.2)$$

III.1. Propriétés structurales :

III-2-1-1-Tellure de Zinc ZnTe

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' . Dans le but de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre des deux binaires ZnTe et BeTe, nous avons effectué le calcul de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre expérimental a_{exp} .

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume.

Les figures (III-1, III-2, III-3, III-4) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire dans les trois structures pour le binaires BeTe.

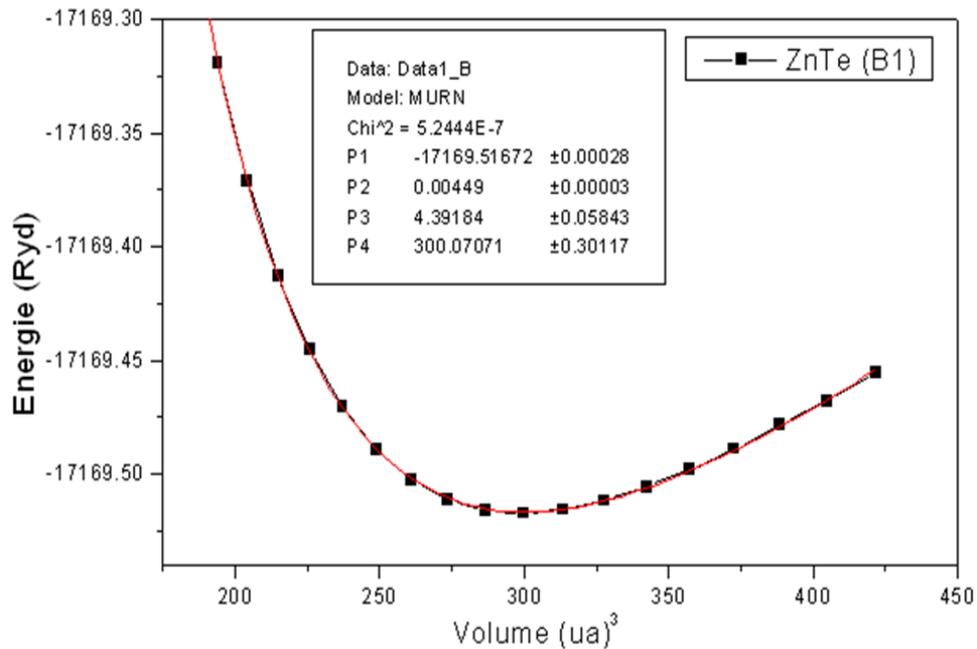


Figure III-1 La variation de l'énergie total en fonction de volume pour ZnTe (B1)

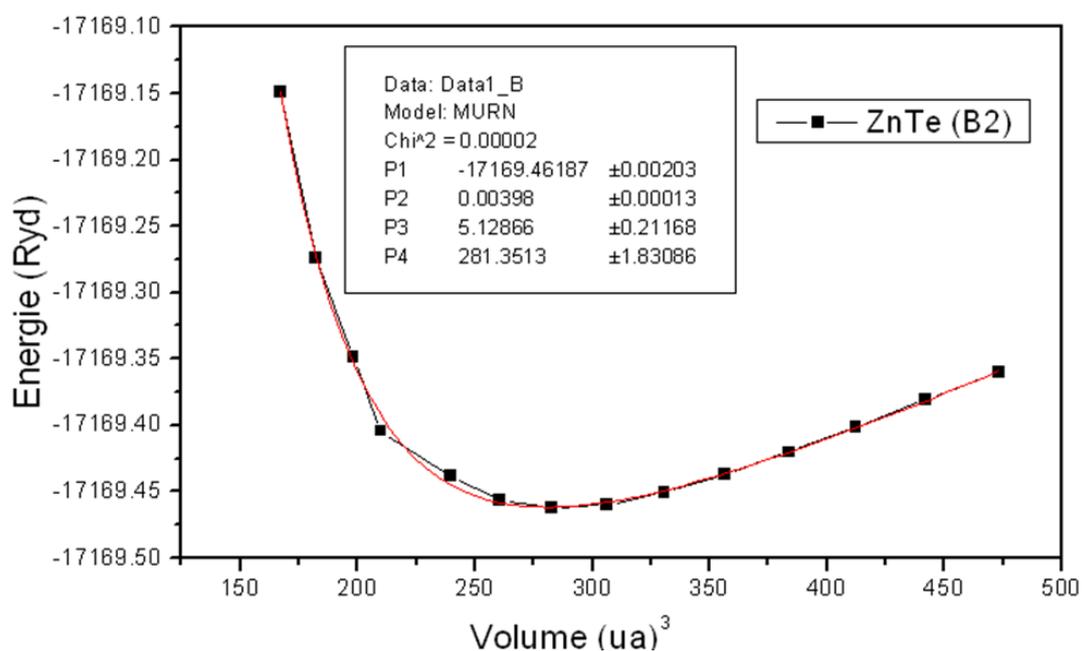


Figure III-2 La variation de l'Énergie total en fonction de volume pour ZnTe (B2)

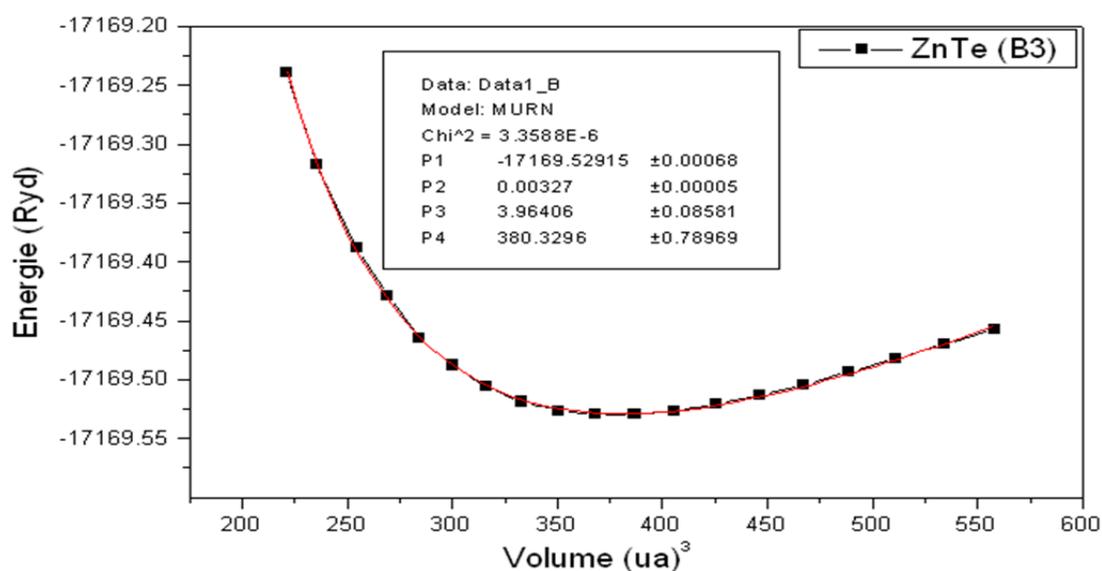


Figure III.3 La variation de l'Énergie total en fonction de volume pour ZnTe (B3)

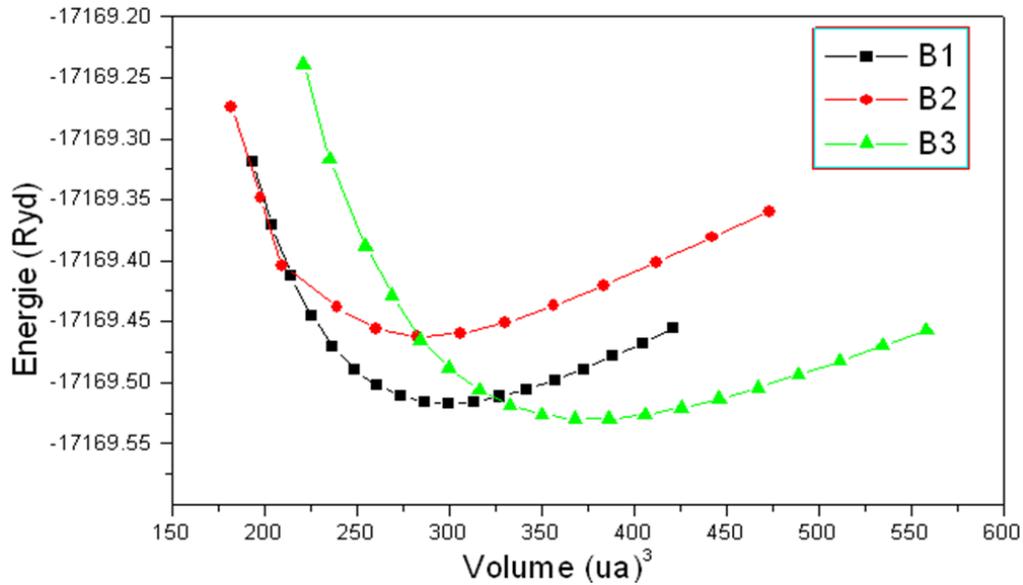


Figure III-4 La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour ZnTe (B1, B2 et B3)

En juxtaposant les courbes des trois phases B1, B2 et B3 on remarque que la phase B3 est la phase la plus stable car elle a le niveau d'énergie le plus faible.

La courbe de la figures (II.4) est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (II-1) [5] pour déterminer le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' . Les résultats sont donnés dans les tableaux (III.1) et sont comparés avec des mesures expérimentales [6] et des calculs *ab-initio* [9, 8, 7]. Nous avons calculé le paramètre du réseau a_0 à l'équilibre, la valeur trouvée est de 5.59 Å. Cette valeur est à 0.48% près, avec le résultat expérimental $a = 5.617$ Å [6]. Nous avons également calculé le module de compressibilité B_0 (48.68GPa) ainsi que sa dérivée première B_0' (3.96). Nos résultats sont en tres bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques trouvés dans la littérature . L'approximation LDA, sous-estime le paramètre de maille et le module de compression pour le BeTe.

| | Paramètre du réseau | Module de compressibilité | B_0' |
|-------------------------|---------------------|---------------------------|-----------|
| | a_0 (Å) | B_0 (GPa) | |
| Nos calculs | 5.59 | 57.16 | 3.48 |
| Résultats expérimentaux | 5,617[6] | 66.8[6] | 3.38[6] |
| Autres calculs | 5.671[7] | 56.128[7] | 3,38[7] |
| | 5,53[8] | 70[8] | |
| | 5,563[9] | 68.48[9] | 3.8097[9] |

Tableau III.1. Propriétés statiques de AlN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' .

III-2-1-1-Tellure de Béryllium BeTe

Les figures (III-5, III-6, III-7, III-8) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume unitaire dans les trois structures pour le binaires BeTe .

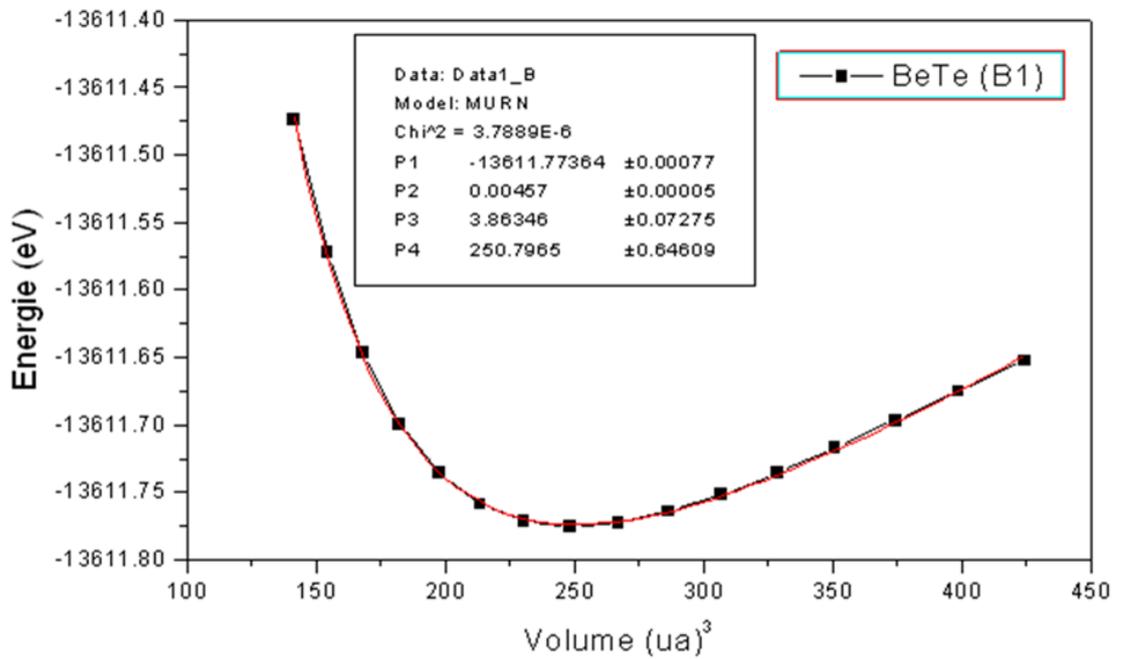


Figure III.5 La variation de l'Énergie total en fonction de volume pour BeTe (B1)

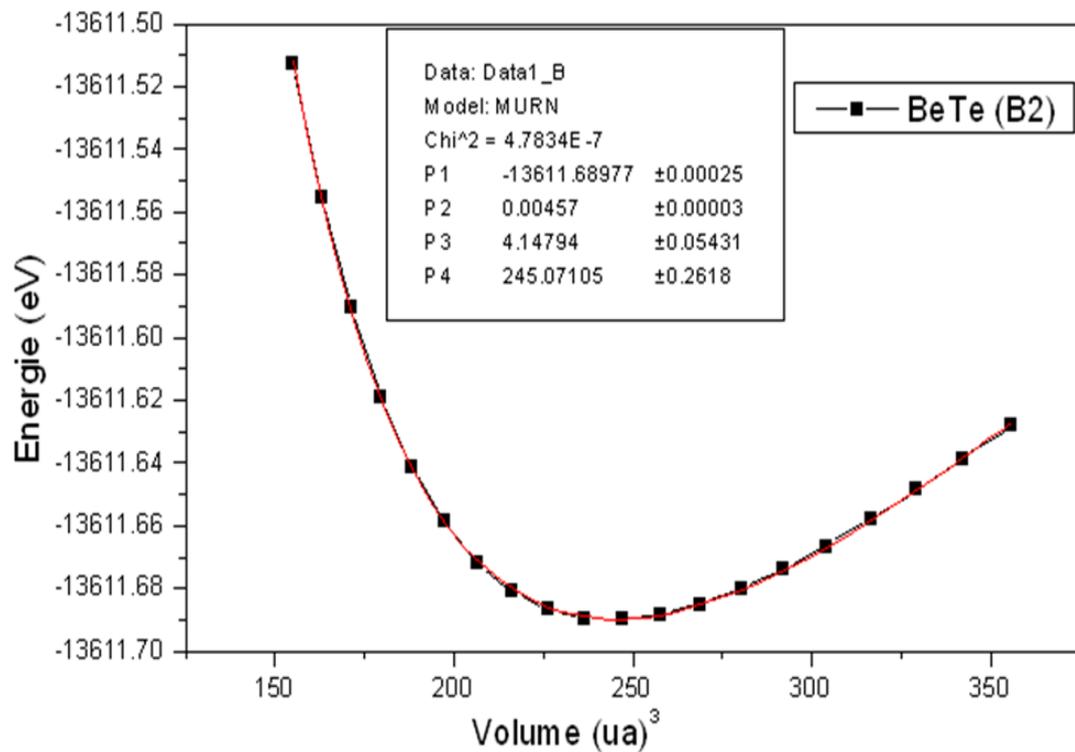


Figure III.6 La variation de l'Énergie total en fonction de volume pour BeTe (B2)

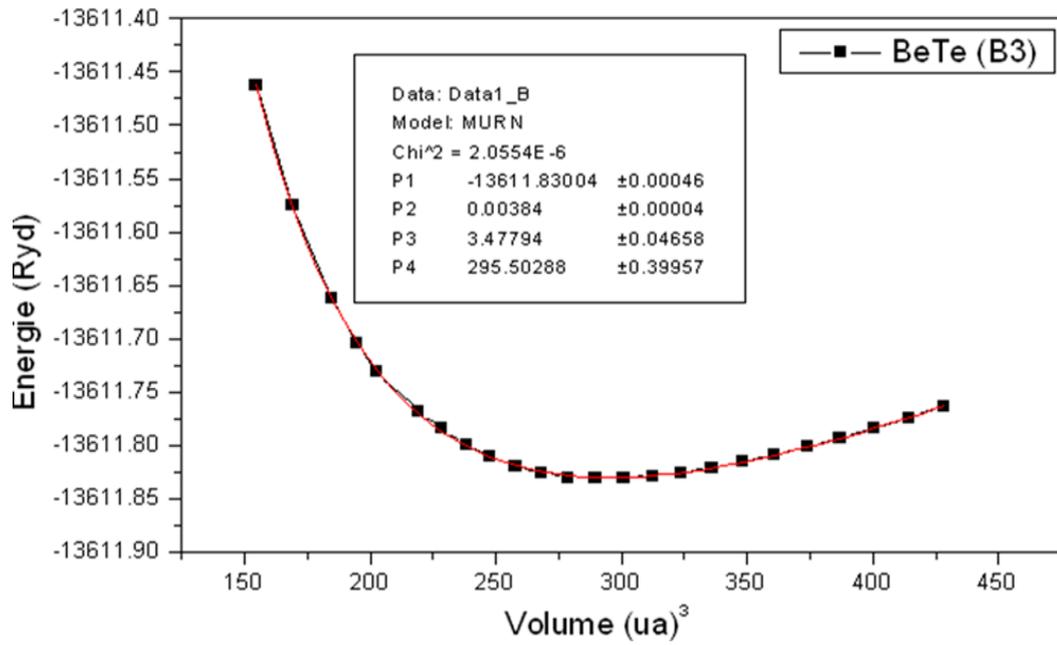


Figure III.7 La variation de l'Énergie total en fonction de volume pour BeTe (B3)

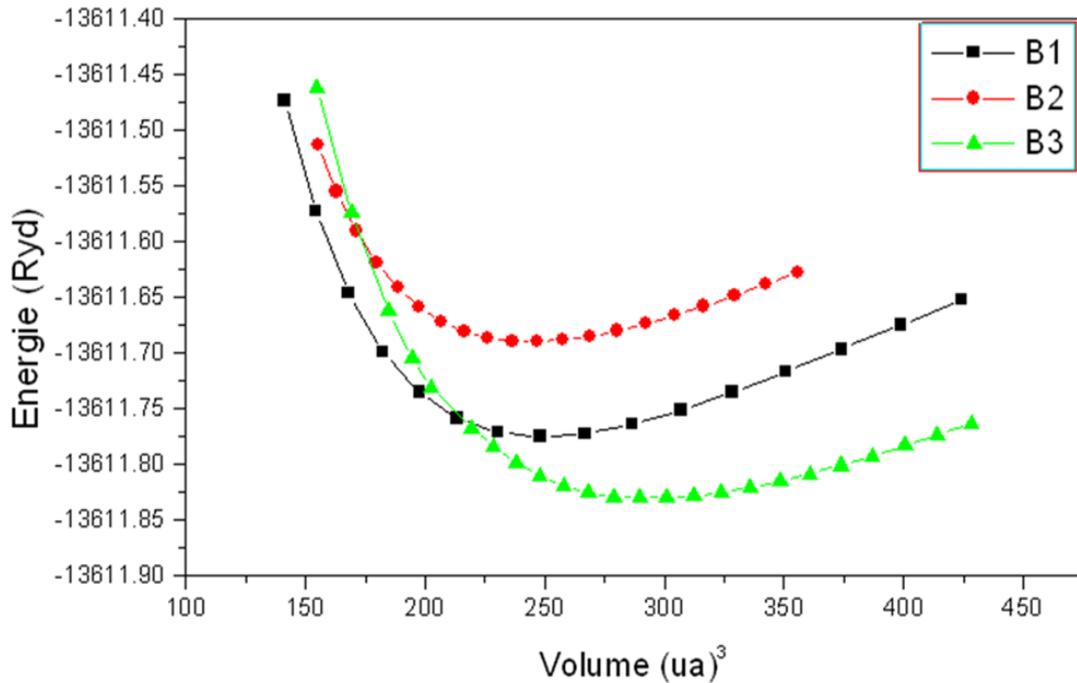


Figure III-8 La variation de l'Énergie total en fonction de volume pour BeTe (B1, B2 et B3)

En juxtaposant les courbes des trois phases B1, B2 et B3 on remarque que la phase B3 est la phase la plus stable car elle a le niveau d'énergie le plus faible.

La courbe de la figure (II.4 ZnTe (B3)) est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (II-1) [5] pour déterminer le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' . Les résultats sont donnés dans les tableaux (III.1) et sont comparés avec des mesures expérimentales [10] et des calculs *ab-initio* [12, 7]. Nous avons calculé le paramètre du réseau a_0 à l'équilibre, la valeur trouvée est de 6.08 Å. Cette valeur est à 0.38% près, avec le résultat expérimental $a = 6.103$ Å [6]. Nous avons également calculé le module de compressibilité B_0 (48.68GPa) ainsi que sa dérivée première B_0' (3.96). Nos résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales et les calculs théoriques trouvés dans la littérature. L'approximation LDA, sous-estime le paramètre de maille et le module de compression pour le ZnTe

| | Paramètre du réseau | Module de compressibilité | B_0' |
|-------------------------|---------------------|---------------------------|--------|
| | a_0 (Å) | B_0 (GPa) | |
| Nos calculs | 6.08 | 48.68 | 3.96 |
| Résultats expérimentaux | 6.103[10] | 50.5[10] | |
| Autres calculs | 6.198[11] | 43.3[11] | |
| | 6.074[12] | 47.7[12] | |

Tableau III.2. : Propriétés statiques du $Zn_xBe_{1-x}Te$: paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' .

II.2. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [8-11]. Les calculs des structures de bandes pour les deux composés binaires ZnTe et BeTe ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau d'équilibre obtenu dans la partie III-2-1-1.

Les structures et les structure bandes pour les deux binaires calculées aux paramètres de mailles d'équilibres sont représentées dans les figures III-9,III-10

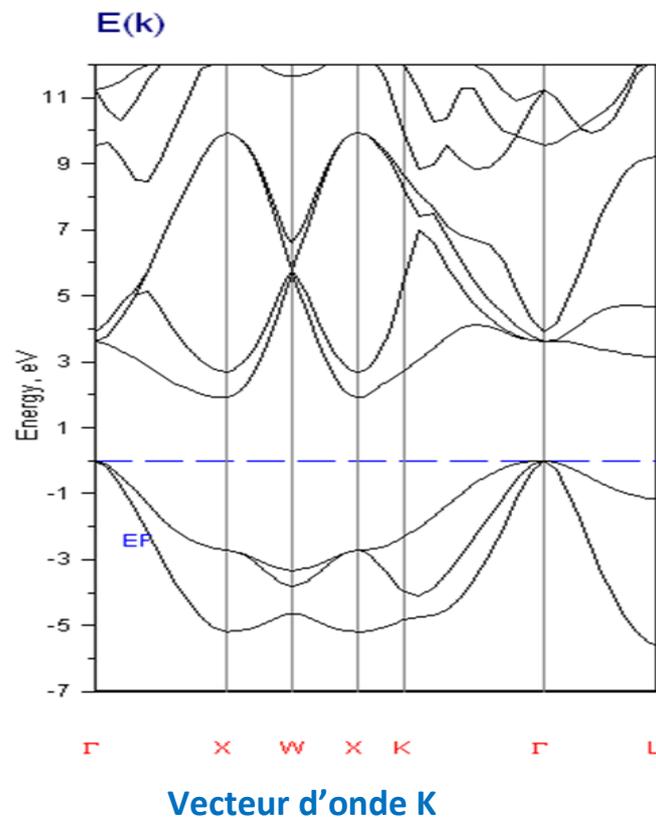


Figure III-9 structure de bande du binaire ZnTe

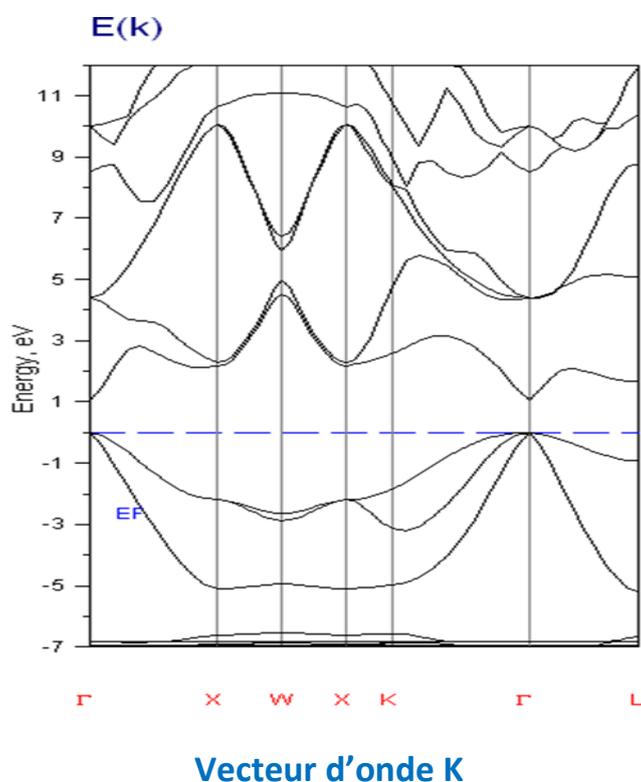


Figure III-10 structure de bande du binaire BeTe

Les énergies de bande interdite calculées des deux binaires dans la phase B3 en comparaison avec celles obtenues par l'expérience et par des calculs théoriques sont récapitulées dans les tableaux III.6. III.7.

| Gap | Nos calculs (eV) | Expt. | Autres Calculs. |
|---------------------------------------|------------------|----------|-----------------|
| $E_g (\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c)$ | 3.60 | | 3.98 [13] |
| $E_g (\Gamma_v \rightarrow X_c)$ | 1.91 | 2.7 [13] | 1.18 [13] |

Tableau (III.3) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de BeTe dans la structure zinc blende (énergie en eV).

| Gap | Nos calculs (eV) | Expt. | Autres Calculs. |
|--|------------------|----------|-----------------|
| Eg ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) | 1.07 | 2.39[14] | 1.28[15] |
| Eg ($\Gamma_v \rightarrow X_c$) | 2.19 | 3.3[14] | 2.11 [15] |

Tableau (III.4) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de ZnTe dans la structure zinc blende (énergie en eV).

III-2-2-1-Propriétés structurales :

Dans le but de déterminer les propriétés structurales ; paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' de l'alliage ternaire $Zn_xBe_{1-x}Te$, nous avons calculé l'énergie totale pour chaque concentration ; $x=0.25$, $x=0.5$, et $x=0.75$ dans la structure B3, en utilisant le paramètre de réseau calculé avec la loi de Vegard [37], Donnée par :

$$a(x) = [x.a]_{AB} + (1-x) a_{AC}$$

Les courbes de la variation de l'énergie en fonction du volume obtenues sont ajustées à l'aide de l'équation de Birch (équation III-1) et sont données par les figures (III-11), (III-12) et (III-13).

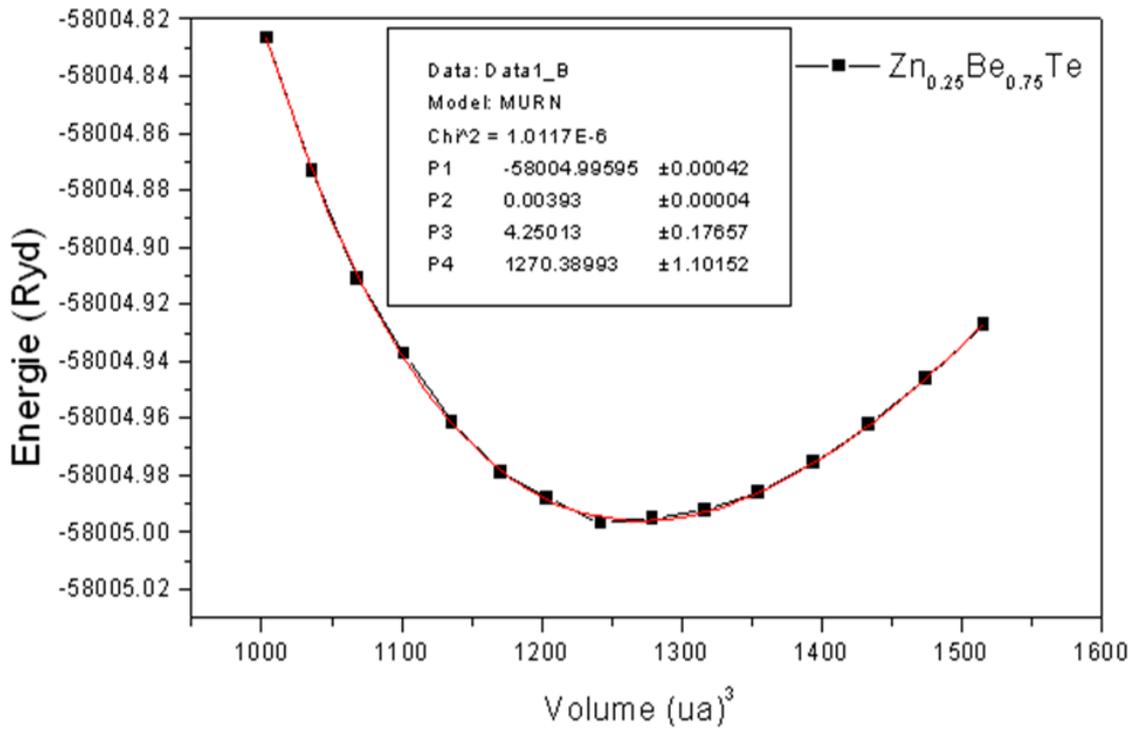


Figure III-11 : Energie totale en fonction du volume pour Zn_{0.25} Be_{0.75} Te dans la phase (B3).

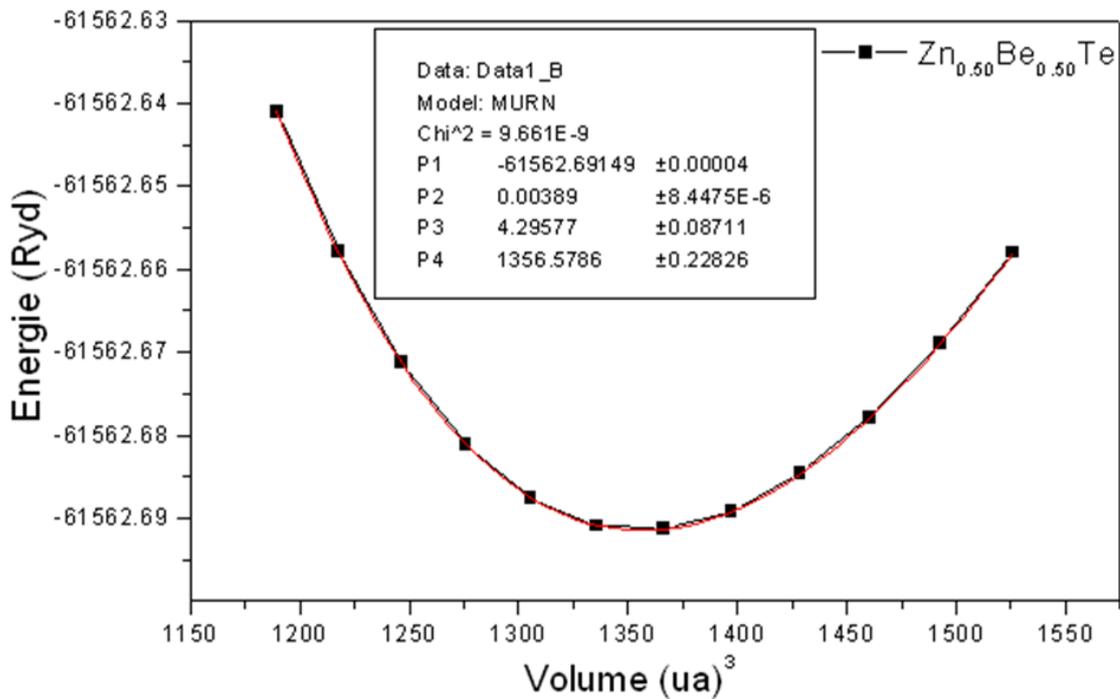


Figure III-12 : Energie totale en fonction du volume pour Zn_{0.5} Be_{0.5} Te dans la phase (B3).

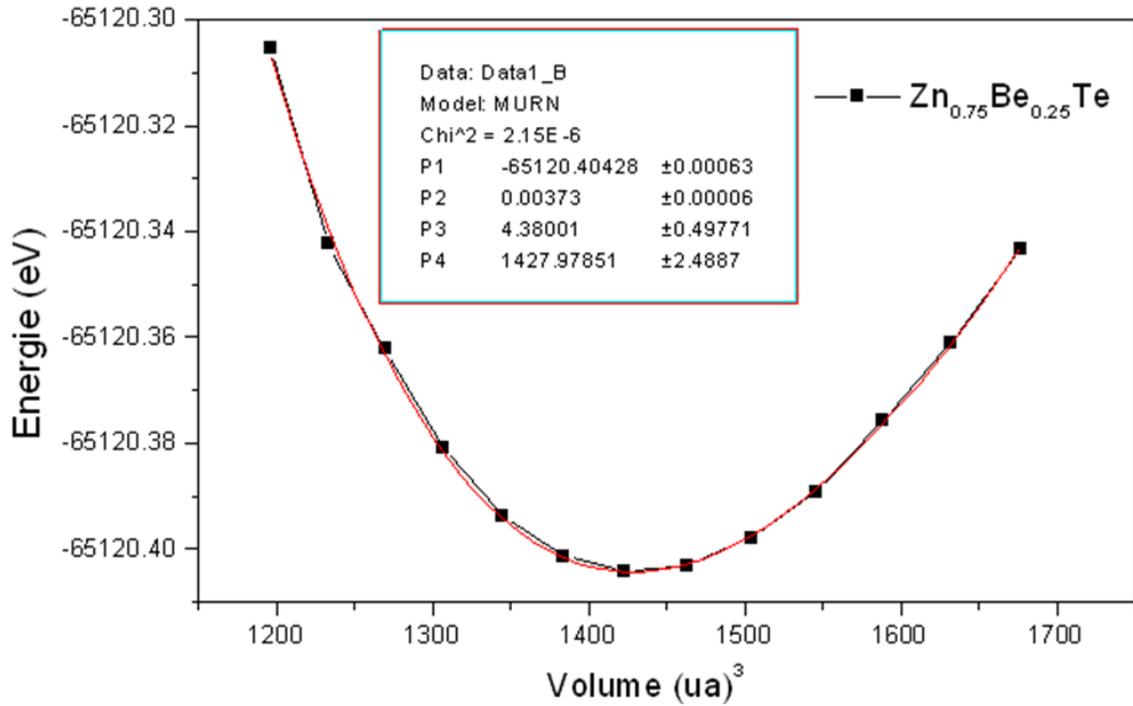


Figure III-13 : Energie totale en fonction du volume pour $Zn_{0.75}Be_{0.25}Te$ dans la phase (B3).

Nous avons introduit une autre comparaison concernant le paramètre de maille de l'alliage $Zn_xBe_{1-x}Te$, la comparaison entre le paramètre de maille d'équilibre a_0 et le paramètre de maille obtenue par la loi de Vegard [16].

| | | a_0 (Å) | | B_0 (GPa) | | B'_0 | |
|------------------|------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| | | nos calculs | autres calculs | nos calculs | autres calculs | nos calculs | autres calculs |
| $Zn_xBe_{1-x}Te$ | x | | | | | | |
| | 0,75 | 5.96 | 6,067 [39] | 55.53 | 46,183 [39] | 4.38 | |
| | 0,5 | 5.86 | 5.935 [39] | 57.91 | 49,769 [39] | 4.29 | |
| | 0,25 | 5.73 | 5,803 [39] | 58.5 | 53,271 [39] | 4.25 | |

Tableau III.5. : Propriétés statiques du $Zn_xBe_{1-x}Te$: paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivé première B'_0 .

On remarque que les deux valeurs sont plus proches les uns des autres, (presque les mêmes) ce qui prouve la validité de la loi de Vegard [36]. La figure qui suit (Figure III-14) nous montre ce résultat.

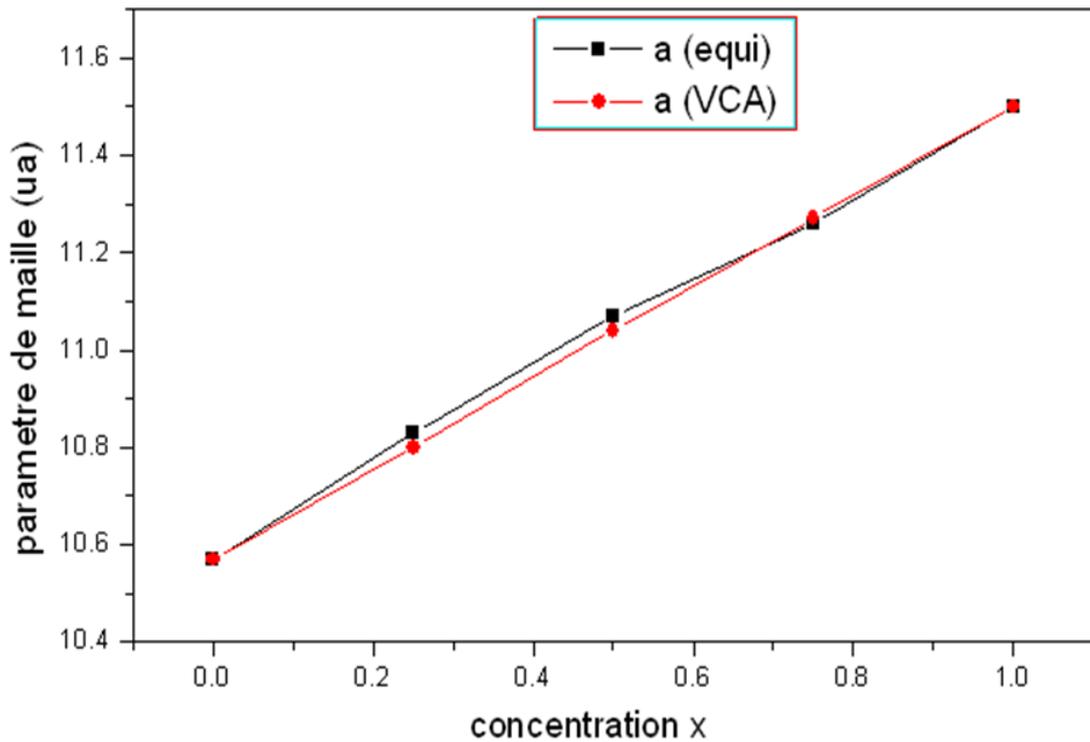
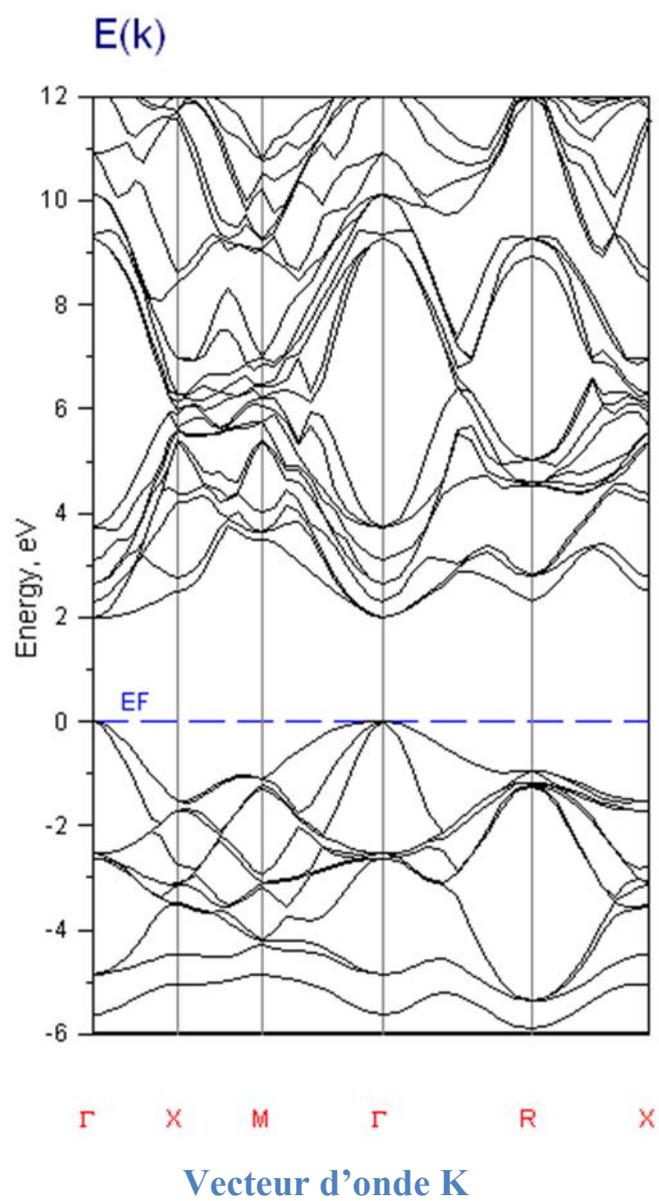
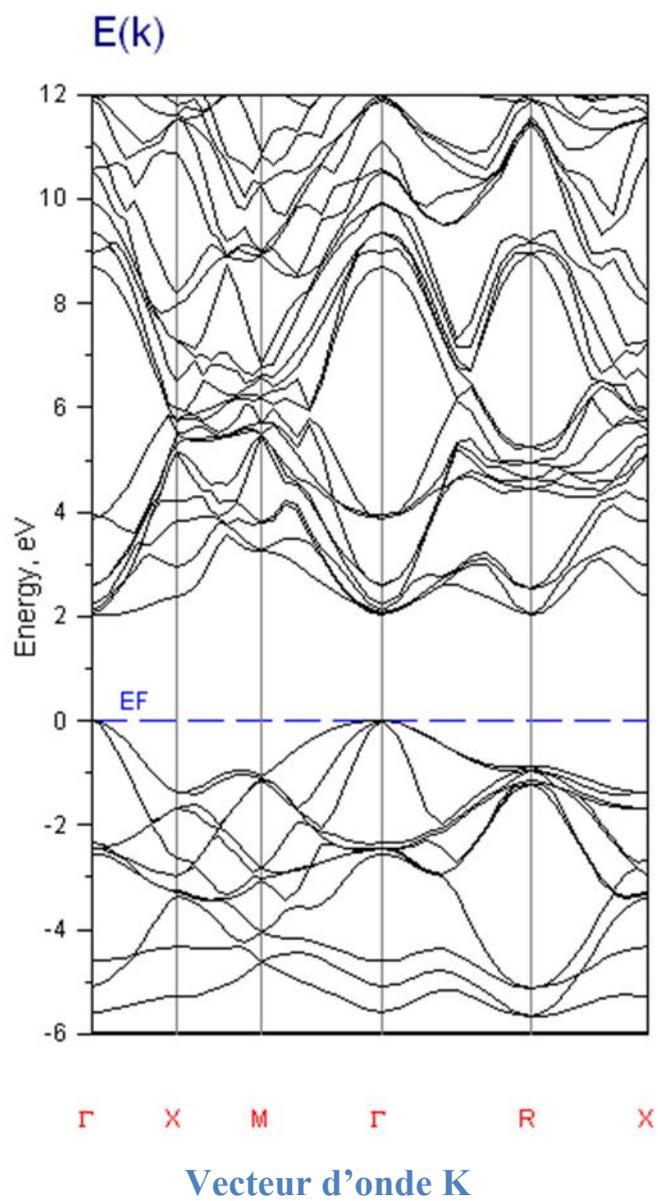


Figure III-14 : Variation de la constante du réseau en fonction de la fraction molaire pour l'alliage $Zn_xBe_{1-x}Te$

III-2-2-2- Propriétés électroniques :

Les calculs des structures de bandes pour l'alliage $ZnBeTe$ dans la structure Zinc Blend (B3) ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau obtenu par la loi de Vegard [16]. Les structures de bandes calculées sont représentées dans les figures (III-15), (III-16) et (III-17).

Figure III-15 : La structure de bande Zn_{0.25}Be_{0.75}Te

Figure III-16 : La structure de bande Zn_{0.5}Be_{0.5}Te

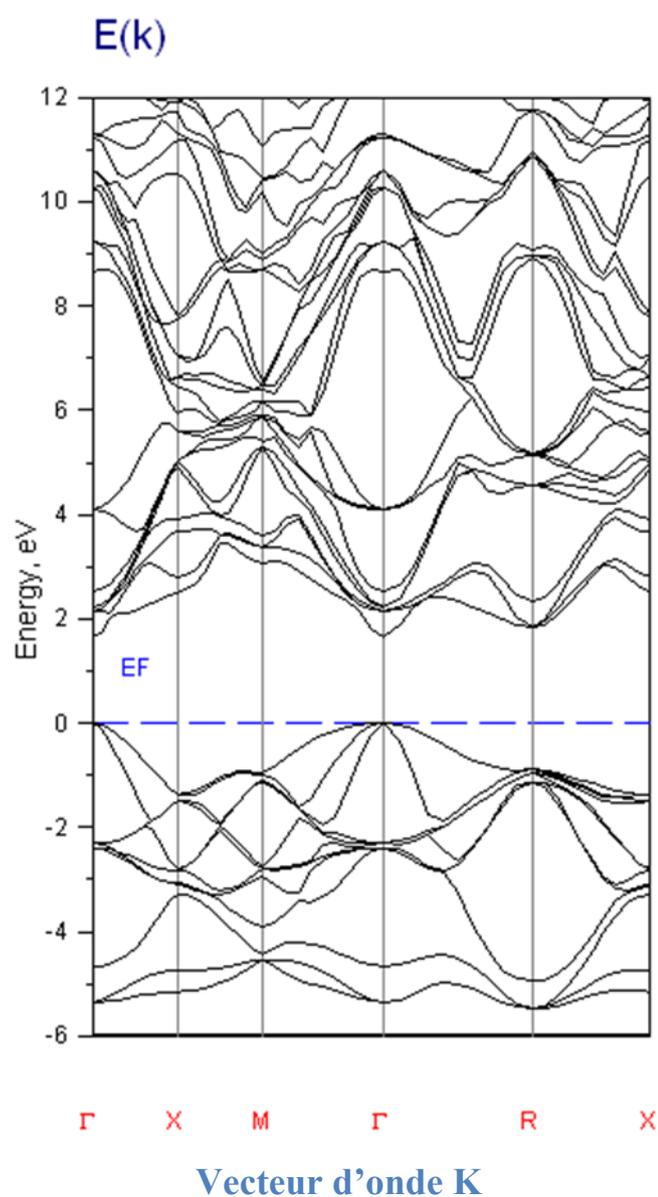
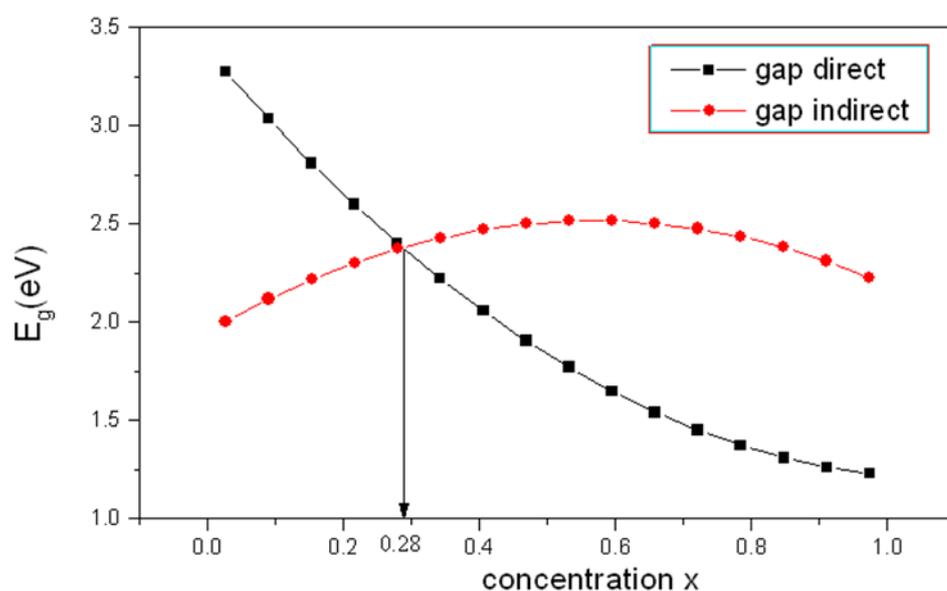


Figure III-17 : La structure de bande Zn_{0.75}Be_{0.25}Te

D'après les trois figures ci-dessus on peut tirer que le matériau Zn_xBe_{1-x}Te possède un gap indirect pour $x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$. Le tableau (III-8) contient l'énergie du gap de l'alliage Zn_x Be_{1-x}Te dans la structure B3 pour les trois valeurs de x ; 0.25, 0.5 et 0.75 en comparaison avec d'autres valeurs théoriques

| | | $E_{\Gamma}^{\Gamma}(\text{eV})$ | | $E_{\Gamma}^{\text{X}}(\text{eV})$ | | |
|------------------|------|----------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|----------------|
| | | x | Nos calculs | Autres calculs | Nos calculs | Autres calculs |
| $Zn_xBe_{1-x}Te$ | 0,75 | | 1.64 | 1,49[14] | 2.51 | 2,62[14] |
| | 0,5 | | 2.05 | 2,02[14] | 2.37 | 2,72[14] |
| | 0,25 | | 1.98 | 2,14[14] | 2.48 | 2,55[14] |

Tableau III-7 : l'énergie du gap (eV) de $Zn_xBe_{1-x}Te$ dans la phase B1 pour $x=0.25$, 0.5 et 0.75



La figure (III-18) représente l'énergie du gap en fonction de la concentration x (Zn), elle nous montre clairement que l'alliage ternaire $Zn_xBe_{1-x}Te$ est à gap direct pour la concentration de Zn allant de 0.28 à 1 et indirect pour les valeurs de x inférieure à 0.28.

Conclusion :

L'objectif de ce mémoire a été de présenter une étude théorique sur les propriétés structurales et électroniques des matériaux semi-conducteurs ZnTe, BeTe et leur alliage ternaire $Zn_x Be_{1-x} Te$ ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) 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 identifié la structure dans laquelle se cristallisent les deux binaires ZnTe et BeTe parmi les structures (B1, B2, B3), et on a trouvé que la structure (B3) ZnS est la structure appropriée. Nous avons aussi identifié les propriétés de l'équilibre statique, telles 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 (ZnTe, BeTe) et le ternaire

($Zn_x Be_{1-x} Te$) pour des concentrations ($x=0.25$, 0.5 , 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 entre eux possède un gap indirect.

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

Référence :

[1]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

-
- [2]. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3]. Savrasov S, Savrasov D. Phys Rev B 1992;46:12181.
- [4]. Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992;46:12947.
- [5]. F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390(1944).
- [6] Luo H, Chandehari K, Green RG, Ruoff AL, Trailand SS, DiSalvo FJ. Phys Rev B 1995;52:7058.
- [7] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh. phys. stat. sol. (b), 1–10 (2006).
- [8] Muñoz A, Rodríguez-Hernández P, Mujica A. Phys Status Solidi B 1996;198:439.
- [9] Rached D, Rabah M, Benkhetto N, Khenata R, Soudini B, Al-Douri Y, et al. Compt Mater Sci 2006;37:292.
- [10] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B **57**, 2257 (1998).
- [11] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh. phys. stat. sol. (b), 1–10 (2006).
- [12] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, Phys. Rev. B **68**, 195208 (2003).
- [13] El Haj Hassan F, Akbarzadeh H. Comput Mater Sci 2006;53:423.
- [14] Kalpana G, Pari G, Mookerjee A, Bhattacharya AK. Int J Mod Phys B 1998;12:1975.
- [15] Rabah M, Abbar B, Al-Douri Y, Bouhafs B, Sahraoui B. Mater Sci Eng B 2003;100:163.
- [16] E. O. Kane, Phys. Rev. **146**, 558 (1966)

ملخص :

في هذا العمل قدمنا دراسة حول الخصائص البنيوية و الإلكترونية للمركبات الثنائية **ZnTe** و **BeTe** والخليط الثلاثي **Zn_x Be_{1-x} Te** والتي تتبلور في النظام على الشكل البلوري (**ZnS**) في هذه الدراسة استعملنا طريقة (**FP-LMTO**) المبنية على النظرية الدالية للكثافة (**DFT**) بخصوص معالجة كمون التبادل والارتباط استعملنا تقريب كثافة الموضع (**LDA**) معظم النتائج المتحصل عليها في هذا العمل كانت متوافقة مع النتائج النظرية وبعض النتائج التجريبية

Résumé :

Dans ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales et électroniques des binaires ZnTe et BeTe et l'alliage ternaire Zn_x Be_{1-x} Te dans la phase cubique de type ZnS. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode FP-LMTO basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Pour le traitement de potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA). La plupart des résultats obtenus dans ce travail sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et avec certain resultants experimental.

Abstract:

In this work, we have studied the structural and electronic properties of binary ZnTe and BeTe and their alloy Zn_x Be_{1-x} Te in the cubic phase of ZnS type. In this study, we have used FP-LMTO method based on the Density Functional Theory (DFT). For the exchange and correlation potential term, we have studied the effects by using LDA (Local Density Approximation). The majority of the results obtained in this work are in good agreement with other theoretical and with some experimental results.

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1 Structure Rock-salt (NaCl)..... | 04 |
| Figure I-2 Structure CsCl..... | 05 |
| Figure I-3 : Structure zinc blende..... | 06 |
| Figure I-4 : Structure tellure zinc | 08 |
| Figure I-5 : Structure tellure de béryllium | 08 |
| Figure III-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnTe(B1)..... | 26 |
| Figure III-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnTe (B2)..... | 27 |
| Figure III-3: Vaiation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnTe (B3)..... | 27 |
| Figure III-4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnTe (B1, B2 et B3)..... | 28 |
| Figure III-5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BeTe (B1)..... | 29 |
| Figure III-6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BeTe (B2)..... | 30 |
| Figure III-7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BeTe (B3)..... | 30 |
| Figure III-8: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de BeTe (B1, B2 et B3)..... | 30 |
| Figure III-9: Structures de bandes du composé BeTe..... | 31 |
| Figure III-10: Structures de bandes du composé ZnTe..... | 32 |
| Figure III-11: Energie totale en fonction du volume pour $Zn_{0.25}Be_{0.75}Te$ dans la phase (B3)..... | 33 |
| Figure III-12: Energie totale en fonction du volume pour $Zn_{0.5}Be_{0.5}Te$ dans la phase (B3)..... | 34 |
| Figure III-13: Energie totale en fonction du volume pour $Zn_{0.75}Be_{0.25}Te$ dans la phase (B3)..... | 34 |
| Figure III-14 : Variation de la constante du réseau en fonction de la fraction molaire pour l'alliage $Zn_xBe_{1-x}Te$ | 35 |
| Figure III-15 : La structure de bande $Zn_{0.25}Be_{0.75}Te$ | 36 |
| Figure III-16 : La structure de bande $Zn_{0.5}Be_{0.5}Te$ | 37 |
| Figure III-17 : La structure de bande $Zn_{0.5}Be_{0.5}Te$ | 38 |
| figure III-18 : L'énergie du gap en fonction de la concentration (x)..... | 39 |

Références

- [1] Marius Grundman: Graduate texts in physics. The physics of semiconductor. An
- [2] Nawel. BAGHDADLI etude des proprietes optoelectronique des semiconducteur III-V a base de Galium. Thèse magister. tlemcen . 2009
- [3] Nawel. BAGHDADLI. Évolution Du paramètre exciton de BOHR EN FONCTION DES Propriétés Optoélectroniques des semiconducteurs III-V. thèse doctora.
- Introduction Including Nanophysics. second edition .springer
- [4] Perdew, J. P. Constantin, L. A. Sagvolden, E. Burke, K. Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 223002.
- [5] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Phil. Soc. 24:89, 111, 426 (1928).
- [8] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 864, 136 (1964).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33(1986) 8822.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996) 3865.
- [13] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82(1999) 2544.
- [14] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B 42(1990) 4940.
- [15] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B 47(1993) 13164.
- [16] E. Engel and S. H. Vosco, Phys. Rev. B 50(1994) 10498.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [18] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau III.1. Propriétés statiques de AlN en phase zinc blende : Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' | 28 |
| Tableau III.2. : Propriétés statiques du $Zn_xBe_{1-x}Te$: paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' | 21 |
| Tableau (III.3) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de BeTe dans la structure zinc blende (énergie en eV)..... | 33 |
| Tableau (III.4) : Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques de ZnTe dans la structure zinc blende (énergie en eV) | 34 |
| Tableau III.5. : Propriétés statiques du $Zn_xBe_{1-x}Te$: paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' | 36 |
| Tableau III-6 : l'énergie du gap (eV) de $Zn_xBe_{1-x}Te$ dans la phase B1 pour $x=0.25, 0.5$ et 0.75 | 41 |