



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en
Filière : **Electronique**
Spécialité : **Instrumentation**

Présenté par : **KABECHE FATMA**
HAMDI KHALED

Thème

**Etude des propriétés structurales et électroniques
d'un alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$ pour les applications
photovoltaïques**

Soutenu le, 19/06/2022

Devant le Jury :

Dr. BESAHAOUI FATIHA	Présidente	M.C.A.	Univ-Tissemsilt
Dr. CHEBBAH KHEIRA	Encadreur	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
Dr. DOUARA ABDELMALEK	Examineur	M.C.B.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022



Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Allah, le Tout Puissant et le Miséricordieux, de nous avoir donnés la santé, la volonté et la patience pour mener à terme notre formation de Master.

La réalisation de ce travail n'aurait pas pu voir le jour sans le soutien d'un nombre de personnes que nous tenons à remercier :

❖ Nos sincères et profondes gratitudee à notre promotrice **Mme. Chebbah Kheira(MCB)** pour son orientation et ses conseils judicieux qui nous ont accompagnés tout au long de la préparation de ce mémoire.

❖ A notre enseignante **Mme. Kadari Fatima** à qui nous devons beaucoup et qui continuera certainement à illuminer notre chemin.

❖ Nous remercions aussi le corps d'enseignants et personnels de Faculté des Sciences et de la Technologie Département des Sciences et de la Technologie Tissemsilt pour la mise à disposition des salles de calcule.

❖ Nous remercions également les membres de jury **Mme. Fatiha besahraoui (MCA)** et **Mr. Douara abdelmalek (MCB)** d'avoir pris le soin de lire et d'évaluer notre travail.

Enfin nous remercions chacune des personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

❖ *A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; **maman** que j'adore.*

❖ *A L'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde pour moi, À toi **mon père**.*

❖ *Aux personnes que j'aime tant, à mon chers frères **HaLim**, et mes chères sœurs **Nassima, Linda**, et mes beau-frère **Mohammed et Amine** Sans oublier mes neveux **Rassil, Lara et nour El-iméne,***

*Et **Ma Grand-mère** (que dieu elle fasse miséricorde)*

❖ *A toute la famille «**Hamdi**» et la famille «**Bouzak**»*

❖ *A mon binôme **Fatma** et sa famille*

❖ *A mes chères amies : **Bilel, hamza***

❖ *IL me serait difficile de vous citer tous, vous êtes dans mon cœur, affectueusement.*

*À mes collègues de la promotion **Master 2 instrumentation***

❖ *Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, je vous dis merci.*

Khaled Hamdi



Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

- ❖ *A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : **mon très cher père**, Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*
- ❖ *A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : **mon adorable mère**, Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*
- ❖ *A toi **mon grand-père**, ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel amour, que ce rapport soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.*
 - ❖ *A **ma chère grand-mère**, Qui je souhaite une bonne santé.*
- ❖ *A mes chères sœurs **Rouya, Rihem, Malak et Fareh** , qui n'ont pas cessé de me encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*
- ❖ *A mon adorable petite sœur **Alaa**, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*
- ❖ *A tous ma famille, mes chers cousins **Faiza, Aya**, me amis .Merci pour leurs amours et leurs encouragements.*
- ❖ *Sans oublier mon binôme **Khaled** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension, Pour son entente et sa sympathie tout au long de ce projet.*

Fatma Kabeche

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les Semi-conducteurs II-VI

I.1 Introduction	4
I.2 Définition des semi-conducteurs II-VI	4
I.3 Les alliages semi-conducteurs	5
a) Définition des alliages	5
b) Classification des alliages semi-conducteurs	5
b).1 Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$	5
b).2 Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$	5
b).3 Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$	5
I.3.1 Le composé binaire ZnTe	6
I.3.2 Le composé binaire CdTe	6
I.4 Propriétés structurales	6
I.4.1. Configuration électronique des composés	6
I.4.2 Structure cristalline	7
I.4.3 Réseau réciproque (La zone de Brillouin)	9
I.5 Propriétés électroniques	10
I.5.1 Notion de bandes d'énergie	10
I.5.2 Gap énergétique	11
I.5.3 Paramètre du réseau cristallin	12
I.5.4 Paramètre de maille	12
I.5.5 Transition inter bandes	14
I.5.6 Densité d'états d'énergie	14
I.6 Applications des semi-conducteur II-VI	15
I.7 Conclusion	16

Chapitre II : Théorie de fonctionnelle de densité DFT

II.1 Introduction	19
II.2 Théorie de fonctionnelle de densité	19
II.3 Equation de base	20
II.3.1 L'Approximation de Born-Oppenheimer	21

II.3.2 Approximation de Hartree	23
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock (les électrons libres)	24
II.3.4 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	25
II.3.5 Les équations de Kohn-Sham.....	26
II.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	27
a) Approximation de la Densité Locale (LDA).....	28
b) Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	28
II.5 Résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham	29
II.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	30
II.6.1 Principe de la méthode FP-LAPW	32
II.7 Implémentations numérique de la DFT et logiciels associés	33
a) Exemples de logiciels connus et méthodes associées	33
b) Le code de calcul Wien2k.....	35
c) Structure du code WIEN2K.....	36
II.8 Conclusion	37
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 introduction	41
III.2 Détails de calcul	41
III.3 Propriétés structurales	43
a) équation d'état de Murnaghan	43
III.4 Propriétés électroniques	49
III.4.1. Structure de bandes d'énergies	49
III.4.2 Densité d'états d'énergie (DOS).....	54
III.4.3 La Densité de charges électroniques.....	60
III.5 Conclusion.....	63
Conclusion Générale	65

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I-1: tableau périodique.	4
Figure I-2: Structure cubique Zinc blende (Sphalérite).....	8
Figure I-3: Structure Wurtzite	8
Figure I-4: Les zones de Brillouin des deux structures : (a) wurtzite et (b) zinc blende.....	10
Figure I-5: Représentation des bandes de conduction et de valence et la définition du gap du matériau.....	11
Figure I-6: La structure des bandes d'énergie: gap direct et gap indirect.	12
Figure I-7: Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.	13
Figure I-8: Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux).....	13
Figure I-9: Les trois phénomènes des applications optoélectroniques	15
Figure I-10: La structure de la cellule solaire CdS/CdTe	16

Chapitre II

Figure II-1: Nombre de publications par an concernant la DFT	20
Figure II-2: résultat d'une recherche faite sur www.worldwidescience.org avec les mots clés « density functional theory » et « nano ».....	20
Figure III-3: Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	23
Figure II-4: Organigramme des équations de Kohn et Sham.....	27
Figure II-5: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	30
Figure II-6: Partition de la maille unitaire en sphère atomique (I) et en Région interstitielle (II)	32
Figure II-7: Organisation des programmes dans WIEN2K	36

Chapitre III

Figure III-1: Structure cubique Zinc blende (Sphalérite).....	44
Figure III-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnTe dans l'approximation GGA.....	44
Figure III-3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdTe dans l'approximation GGA.....	45

Figure III-4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$ dans l'approximation GGA.....	45
Figure III-5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$ dans l'approximation GGA.....	46
Figure III-6: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans l'approximation GGA.....	46
Figure III-7: Le paramètre de réseau $a(A)$ en fonction des concentration x de l'alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$	48
Figure III-8: La variation de la compressibilité $B(Gpa)$ en fonction des concentration x de l'alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$	49
Figure III-9: La structure de bandes du composé $ZnTe$ en utilisant l'approximation mBJ.	50
Figure III-10: La structure de bandes du composé $CdTe$ en utilisant l'approximation mBJ.	50
Figure III-11: La structure de bandes du composé $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$ en utilisant l'approximation mBJ.	51
Figure III-12: La structure de bandes du composé $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$ en utilisant l'approximation mBJ.	51
Figure III-13: La structure de bandes du composé $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation mBJ.	52
Figure III-14: La variation d'énergie de gap $E_{\tau-\tau}$ et $E_{\tau-x}$ avec mBJ.....	53
Figure III-15: La variation d'énergie de gap $E_{\tau-\tau}$ et $E_{\tau-x}$ avec GGA.	54
Figure III-16: Densité d'états totale du composé $ZnTe$	55
Figure III-17: Densité d'états partielle du composé $ZnTe$	55
Figure III-18: Densité d'états totale du composé $CdTe$	56
Figure III-19: Densité d'états partielle du composé $ZnTe$	56
Figure III-20: Densité d'états totale du composé $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$	57
Figure III-21: Densité d'états partielle du composé $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$	57
Figure III-22: Densité d'états totale du composé $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$	58
Figure III-23: Densité d'états partielle du composé $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$	58
Figure III-24: Densité d'états totale du composé $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$ en utilisant mBJ.	59
Figure III-25: Densité d'états partielle du composé $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$	60
Figure III-26: La Densité de charge Electronique de (1) $ZnTe$ et (2) $CdTe$	61
Figure III-27: La Densité de charge électronique (3) $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$ (4) $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$ (5) $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$	62

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1: La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés	6
Tableau I-2: Structures cristallines, paramètres du réseau a , c/a , le rapport de liaison γ et les longueurs de liaisons d définies dans le texte pour les semi-conducteurs tétraédrique communs (toutes longueurs en Å)	9
Tableau I-3: Rayons Covalents de Pauling (en Å)	9

Chapitre II

Tableau II-1 : exemples de quelques logiciels implémentant actuellement la DFT.	34
---	----

Chapitre III

Tableau III-1: Les rayons muffin-tin RMT et le nombre des points k spéciaux utilisées. .	41
Tableau III-2: Les positions atomiques pour l'alliage binaire.	42
Tableau III-3: Les positions atomiques pour l'alliage ternaire.	42
Tableau III-4: Le paramètre du réseau a (Å), le module compressibilité B en (Gpa) et la dérivée B' comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	47
Tableau III-5: Lesvaleurs des paramètres de courbures calculés pour l'alliage ternaire $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$	49
Tableau III-6: Les énergies de gap direct et indirect des composes ternaires.	53

Introduction Générale

Introduction Générale

Les matériaux semi-conducteurs sont d'un grand intérêt pour la communauté scientifique en raison de leur importance industrielle à la fois dans l'analyse expérimentale et le développement théorique. Les alliages sont une classe importante de matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, La réalisation d'alliages à base de semi-conducteurs II-VI semble être la plus avancée dans la commercialisation à bas coût des diodes laser et des diodes électroluminescentes utilisables dans le domaine de la faible visibilité (2, 0, -2, 2 eV), les propriétés électroniques sont ajustées par la teneur en un composant de l'alliage [1,2].

Notre travail est consacré à l'étude d'un alliage ternaire semi-conducteur de type II-VI de la forme $A_x B_{1-x} C$. Ces types des alliages sont miscibles entre eux en toute proportion.

Notre alliage d'intérêt est $Zn_x Cd_{1-x} Te$. Ces composés binaires sont ZnTe et CdTe. La structure cristallographique de l'alliage $Zn_x Cd_{1-x} Te$ est une structure dite zinc-blende, formée de deux réseaux cubiques à faces centrées, imbriqués, et décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale.

Par conséquent, afin de comprendre diverses propriétés, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel les électrons se déplacent. Cette étude mentionne des méthodes de calcul qui peuvent être divisées en trois groupes :

- ❖ Les méthodes empiriques, qui utilisent les données expérimentales de certains paramètres ou grandeurs pour déterminer les valeurs des autres grandeurs [3].
- ❖ Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées [4].
- ❖ Les méthodes ab-initio permettent de décrire le comportement énergétique des Matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique (elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger) [5].

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéaire (FP-LAPW) est l'une des plus utilisées actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6,7].

Par conséquent, nous étudions les propriétés structurales, physiques et électroniques des semi-conducteurs ZnTe et CdTe et de leur alliage ternaire $Zn_x Cd_{1-x} Te$ en utilisant la méthode (FP-LAPW) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Introduction générale

Pour ce faire, notre travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre: nous présenterons les propriétés structurelle et électronique des matériaux semi-conducteurs II-VI pour les alliages binaires (ZnTe, CdTe) et leur alliage ternaire ($Zn_xCd_{1-x}Te$) en particulier, et leur application photovoltaïque.

Dans Le deuxième chapitre: nous avons défini la théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT) qui est l'une des méthodes ab-initio et la méthode des ondes plane augmenté linéaire (FP-LAPW), implémentée par le code Wien2K.

Le troisième chapitre : traité les résultats obtenu après le calcul par les approximations (GGA-PBE, GGA-mBJ), et les propriétés structurales, physiques, électroniques des binaires (ZnTe, CdTe) et leur alliage ternaire ($Zn_xCd_{1-x}Te$).

Enfin, conclusion générale qui résumé notre travail et les différents résultats obtenus.

Références

- [1] Abid Berghout « Etude ab initio de composés et d'alliages ternaires II-IV à base de béryllium. » Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. ffNNT : 2007METZ002Sff. fftel-01775486
- [2] M. Lomascolo, G.H. Li, K. Syassen, R. Cingolani, I. Suemune, Phys. Rev. B, vol. 50, 1994, pp.14635.
- [3] M. L. Cohen and T. K. Bergstrasser , Phys. Rev., 1966. 141. 789.
- [4] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl and P. L. Leath, Rev. Mod. Phys 46, 465 (1974).
- [5] K. Parlinski, Y. Kawazoe and Y. Waseda, J. Chem. Phys 114, 2395 (2001).
- [6] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Solid state calculations using WIEN2K, Mater. Sci. 28, 266 (2003).
- [7] S. Grimme and M. Waletzke, (1999). A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. The Journal of chemical physics, 111(13), 5645-5655.

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs

II-VI

I.1 Introduction

Les matériaux semi-conducteurs sur lesquels notre étude a porté sont ceux de la famille du zinc (ZnTe), du cadmium (CdTe). Ces derniers possèdent deux électrons de valence sur leur dernière orbitales tandis que la couche électrique périphérique des atomes des groupes VI (Te) comporte six électrons de valence dont deux sur l'orbitale S et quatre sur l'orbitale P.

Dans ce chapitre, Nous proposons de donner des rappels bibliographiques sur les propriétés physiques : structurales, électroniques des semi-conducteurs. Nous nous intéressons plus en détail aux composés semi-conducteurs II-VI (Zn, Cd, Te).

I.2 Définition des semi-conducteurs II-VI

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairciment et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau) [1].

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, La figure (I-1).

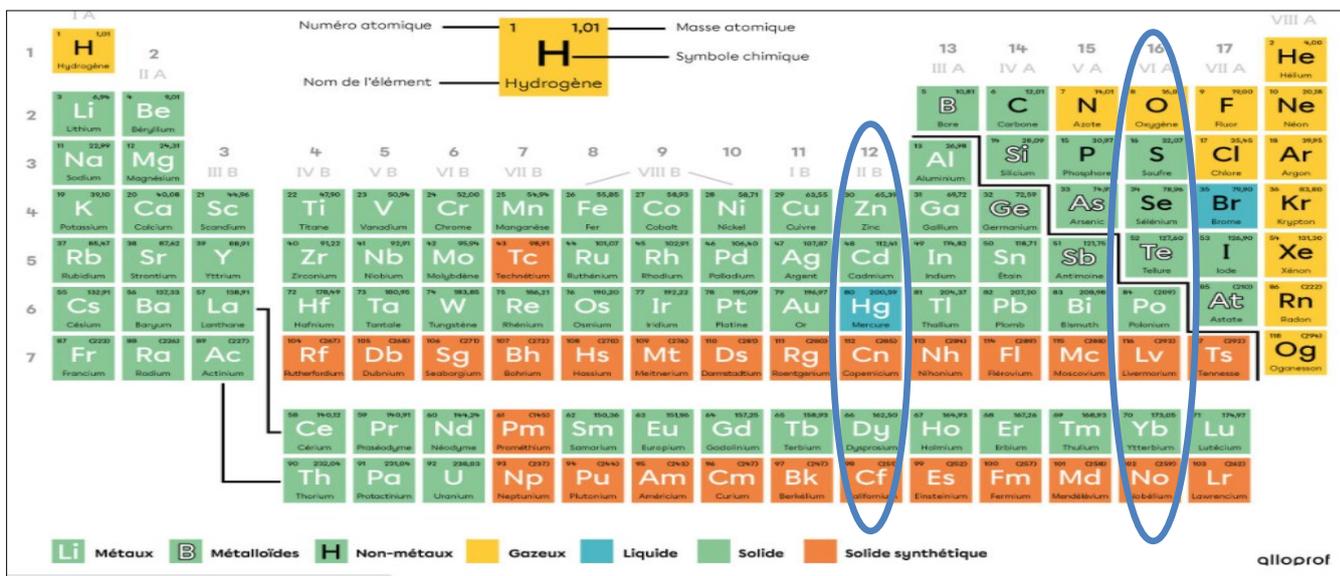


Figure I-1: tableau périodique.

I.3 Les alliages semi-conducteurs

a) Définition des 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 [2].

b) Classification des alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituant [3].

b).1 Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$

$A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF...

$A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, **CdTe**, ZnS, ZnO, **ZnTe**, HgTe, HgSe,..

$A^{III} B^V$: les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrides des éléments :

Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,.....).

$A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe...

b).2 Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$

$A^{IV} B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe....

b).3 Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$

$A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O...

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

➤ Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$.

➤ Alliage ternaire cationique: $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$.

- Exemple: **Zn_xCd_{1-x}Te**

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x . Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs: il s'agit des matériaux "quaternaires".

Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y .

I.3.1 Le composé binaire ZnTe

Le Tellure de zinc est un composé chimique binaire avec la formule chimique ZnTe. Sa structure cristalline est cubique, comme celle du diamant et de sphalérite. Il peut également être préparé sous forme de cristaux hexagonaux [4].

I.3.2 Le composé binaire CdTe

Le CdTe est un matériau cristallin. C'est un semi-conducteur appartenant au groupe des II-VI avec un gap direct.

Le Tellure de Cadmium est un semi-conducteur intéressant du fait de sa largeur de bande interdite 1.44eV [5] à la température ambiante. La structure cristalline est de type Zinc blende (ZB) avec un paramètre de maille $a=6.488 \text{ \AA}$ [6].

I.4 Propriétés structurales

I.4.1. Configuration électronique des semi-conducteur II-VI

La configuration électronique et le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont illustrés dans le tableau (I-1).

<i>Elément</i>	Nombre atomique Z	configuration électronique
<i>Cadmium (Cd)</i>	48	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$
<i>Zinc (Zn)</i>	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
<i>Tellure (Te)</i>	52	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$

Tableau I-1: La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.

L'élément II fournit 2 électrons de valence (provenant d'une orbitale s) et l'élément VI en fournit 6 (2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément comme pour tous les semi-conducteurs (IV-IV, III-V, II-VI).

Les orbitales atomiques vont alors s'hybrider pour former des liaisons interatomiques de type sp^3 où chaque cation (élément II) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anion (élément VI) et réciproquement.

Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [1,2]. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II.

I.4.2 Structure cristalline

Les semi conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite) [7].

a) Structure Zinc Blende (sphalérite)

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI : les atomes du groupe II en : $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du groupe VI en : $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,1/4)$; $(3/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$. La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite.

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure I-2).

Le groupe d'espace $F43m$ été choisit pour les composés binaires CdTe et ZnTe. Les atomes de cadmium (ou Zinc) et les atomes de tellure forment deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La maille entre CdTe ($a_0 = 6,48 \text{ \AA}$) et ZnTe ($a_0 = 6,10 \text{ \AA}$) est très importante. Ces matériaux se cristallisent dans deux structures différentes : la structure cubique « sphalérite » et la structure hexagonale « Wurtzite ». La structure cubique est la plus stable dans les conditions normales de température [8].

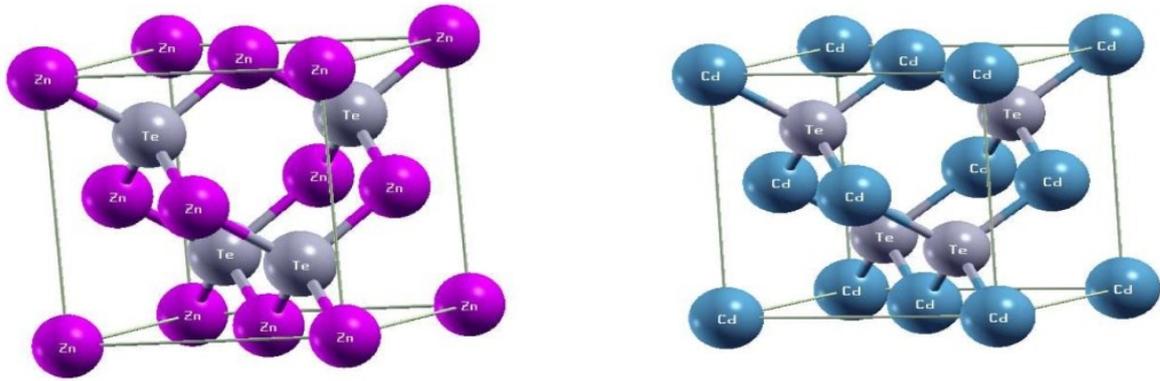


Figure I-2: Structure cubique Zinc blende (Sphalérite).

b) La structure Wurtzite

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI. Les atomes du groupe II occupent les positions $(0,0,0)$ et $(1/3,1/3,1/2)$ et les atomes du groupe VI occupent les sites $(0,0,u)$ et $(1/3,2/3,1/2+u)$, avec $u=3/8$; un atome du groupe II est entouré de quatre atomes du groupe VI disposés aux sommets d'un tétraèdre. Le groupe d'espace est $p6_3mc$.

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre de maille. Bien que la structure la plus stable est la sphalérite. Ces matériaux se transforment en structure hexagonale dès que la température atteint 1020 °C [9].

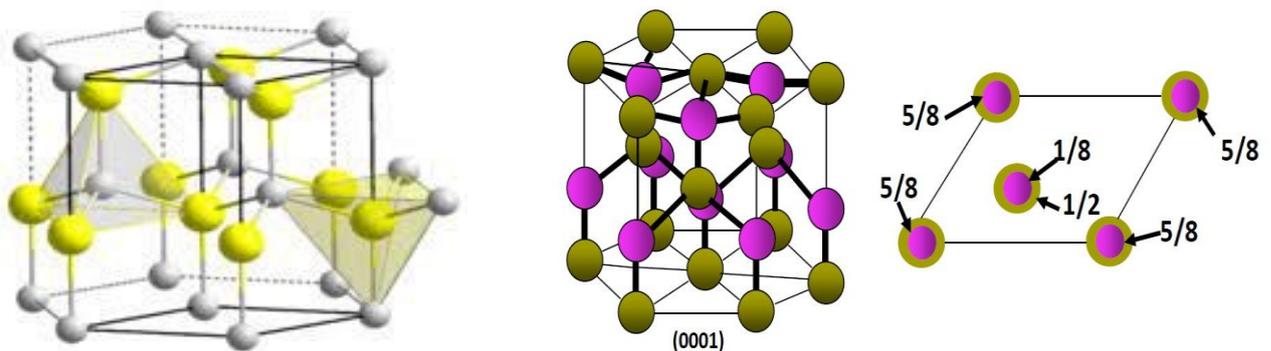


Figure I-3: Structure Wurtzite [9].

Zinc blende			Wurtzite			
	<i>A</i>	<i>d</i>	<i>A</i>	<i>c/a</i>	Γ	<i>d</i>
ZnTe	6.103	2.643	4.310	1.645	—	2.802
CdTe	6.478	2.805	4.572	1.637	—	—

Tableau I-2: Structures cristallines, paramètres du réseau *a*, *c/a*, le rapport de liaison γ et les longueurs de liaisons *d* définies dans le texte pour les semi-conducteurs tétraédrique communs (toutes longueurs en Å) [10].

Pauling (1960) a suggéré un ensemble de rayons empiriques pour les atomes, ainsi nommé rayons covalents, pour prédire la longueur de liaison dans les cristaux tétraédriques à partir de l'expression :

$$d = r_A + r_C \tag{I-1}$$

Où r_A et r_C sont les rayons covalents des anions et cations, respectivement. Les valeurs de ces rayons covalents sont listées sur le tableau I-3 [11].

L'élément	Rayons(Å)
Zn	1.31
Cd	1.48
Te	1.28

Tableau I-3: Rayons Covalents de Pauling (en Å) [11].

I.4.3 Réseau réciproque (La zone de Brillouin)

Les fonctions d'ondes (\vec{k}) électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde \vec{k} . Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc blende est cubique centré. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube. (**Figure I-4**).

Elle présente un centre d'un symétrique à l'origine (noté Γ) et des axes de symétrie:

- Les axes $\langle 100 \rangle$ à symétrie d'ordre **4(Δ)**.
- Les axes $\langle 111 \rangle$ à symétrie d'ordre **6(Λ)**.
- Les axes $\langle 011 \rangle$ à symétrie d'ordre **2(Σ)**.

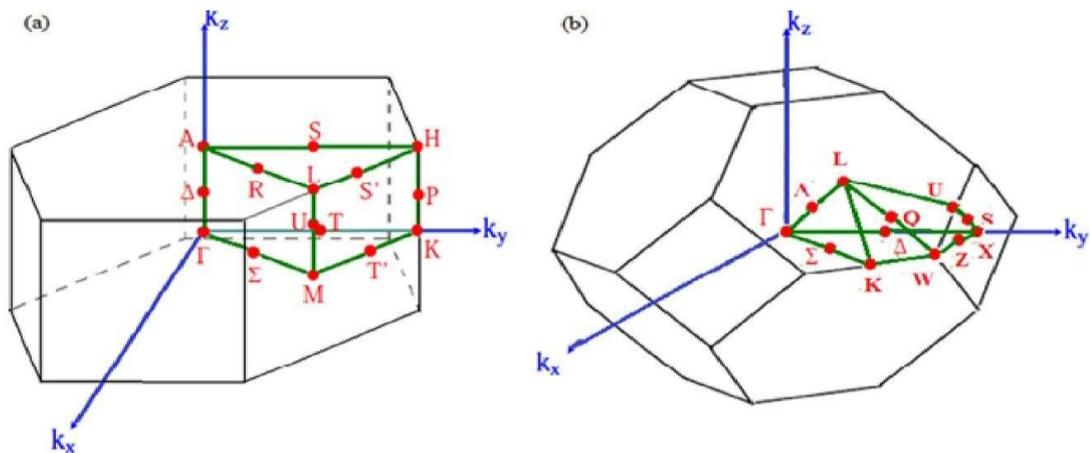


Figure I-4 : Les zones de Brillouin des deux structures : (a) wurtzite et (b) zinc blende [12].

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- Points **X** de coordonnées $(2\pi/a, 0, 0)$ sur les axes $\langle 100 \rangle$.
- Points **L** de coordonnées $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ sur les axes $\langle 111 \rangle$.
- Points **K** de coordonnées $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$ sur les axes $\langle 011 \rangle$.

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaire. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [13,14].

I.5 Propriétés électroniques

I.5.1 Notion de bandes d'énergie

Un matériau semi-conducteur a une structure de bande :

1. La bande de valence : c'est la bande qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons.
2. La bande de conduction : est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.

3. La bande interdite : cette bande représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction. La **figure I-5** présente la structure de bande d'énergie [15].

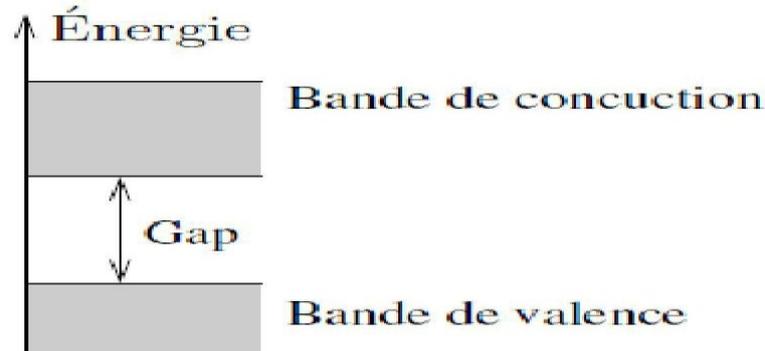


Figure I-5 : Représentation des bandes de conduction et de valence et la définition du gap du matériau.

I.5.2 Gap énergétique

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la bande interdite, la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Donc il y a deux cas fondamentaux de semi-conducteur : semi-conducteur à gap direct et semi-conducteur à gap indirect.

a) Gap indirect

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des \vec{k} .

b) Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde \vec{k} . (Le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles).

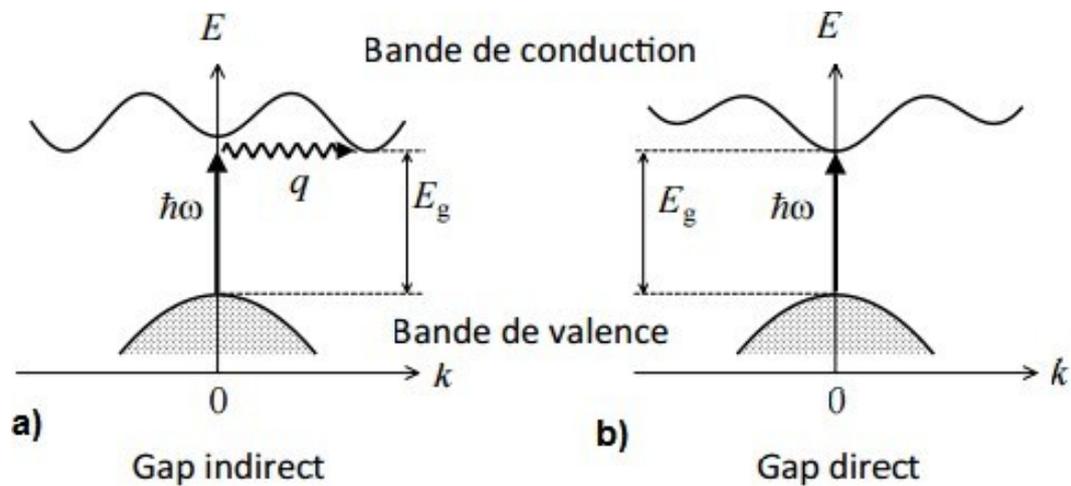


Figure I-6: La structure des bandes d'énergie: gap direct et gap indirect [16].

I.5.3 paramètre du réseau cristallin

En cristallographie, la constante de réseau (souvent notée a) définit la distance entre atomes dans les réseaux cristallins. C'est un indicateur de compatibilité structurale entre différents matériaux. Cet indicateur est peut-être déterminé par diffraction de rayons X .

Les expériences révèlent que la constante du réseau de l'alliage (ternaire, quaternaire) est donnée par les concentrations moyennes de leurs composés binaires. Cette constante suit la loi de Vegard.

➤ Alliage ternaire anionique $A^3 B^5 C^5_{1-x}$.

$$a(x) = x \cdot a_{AB} + (1-x) \cdot a_{AC}.$$

➤ Alliage ternaire cationique $A^3_x B^3_{1-x} C^5$.

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

- $a(x)$: est la constante de réseau de l'alliage ternaire.
- a_{AC} : est la constante de réseau du composé AC.
- a_{AB} : est la constante de réseau du composé AB [17].

I.5.4 Paramètre de maille

La maille cristalline est définie par trois paramètres a, b, c et par trois angles qu'ils font entre eux comme c'est présenté sur figure (I-7), suivant les valeurs relatives de six grandeurs on définit les différentes structures cristallines [18].

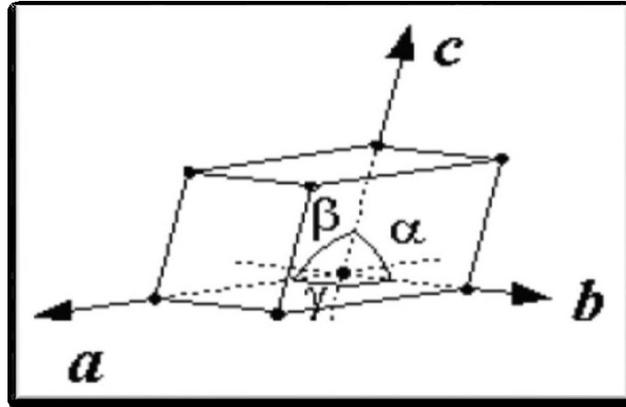


Figure I-7: Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.

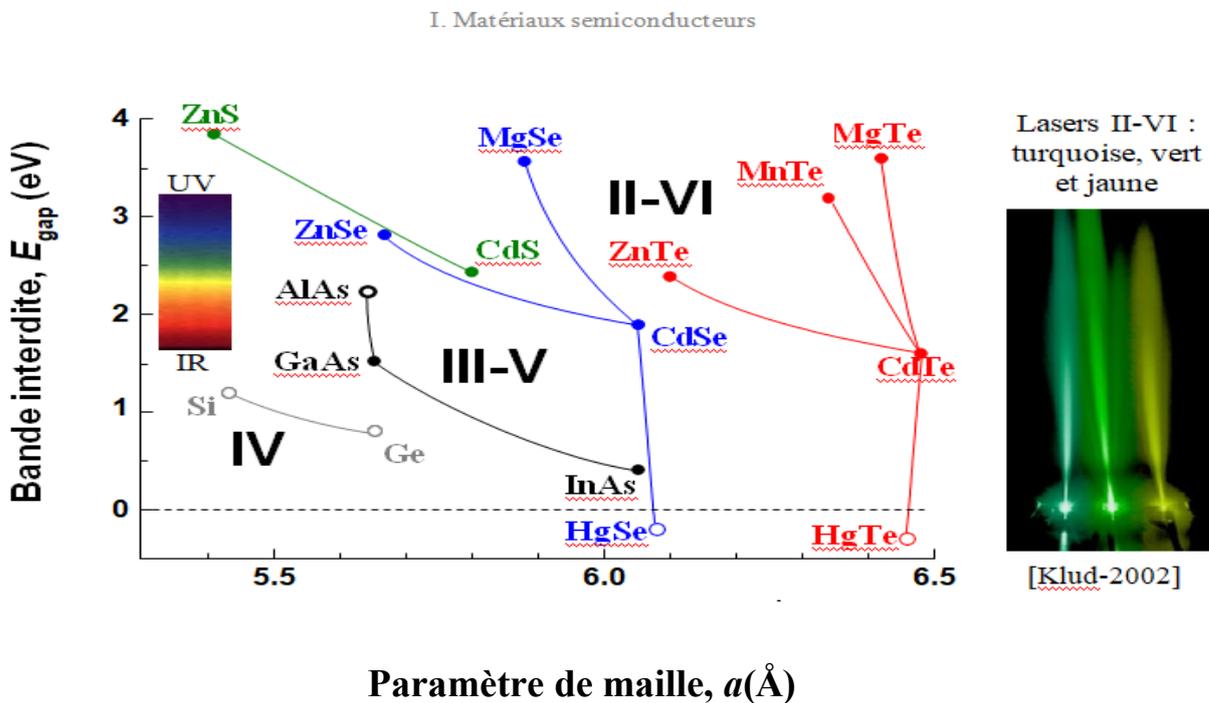


Figure I-8: Énergie de bande interdite en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux) [19].

I.5.5 Transition inter bandes

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) :

✓ Les transitions directes ou verticales : Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence, la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

✓ Les transitions indirectes : Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable. Dans ce cas une transition indirecte correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire la condition de conservation du vecteur d'onde ; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon [20].

I.5.6 Densité d'états d'énergie

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (Density of States) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2k}{2\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (I.2)$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la Densité d'états électroniques, comme VASP ou PHONONS. Ils permettent de faire des

simulations sous différentes pressions, température etc... Les programmes de simulation numérique utilisent généralement la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functionnal Theory DFT).

Pour obtenir des densités d'états totales et partielles, on projette la densité d'états totale (équation I.1) sur une certaine orbitale d'un atome donné. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison [21].

I.6 Applications des semi-conducteurs II-VI

Les applications des matériaux semi-conducteurs II-VI se focalisent principalement sur les détecteurs des radiations dans la région proche infrarouge, ce qui est particulièrement intéressant, puisque la grande partie des émissions de radiation thermiques est dans cette région pour un large intervalle de température. Les semi-conducteurs II-VI possèdent de bonnes propriétés photoélectriques. Les matériaux II-VI luminescent tous dans le visible. C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellures ont trouvé leurs principales applications. Quant au visible, les récentes diodes électroluminescentes LED vertes à base de ZnTe [22] et les diodes lasers jaune-vertes à base de ZnSe [23] conquièrent un marché encore vierge puisqu'au contraire du rouge et du bleu il n'existe pas encore de diodes lasers commercialisées dans la gamme des 550 - 590 nm. La figure ci-dessous montre les trois phénomènes et leurs domaines d'applications [24].

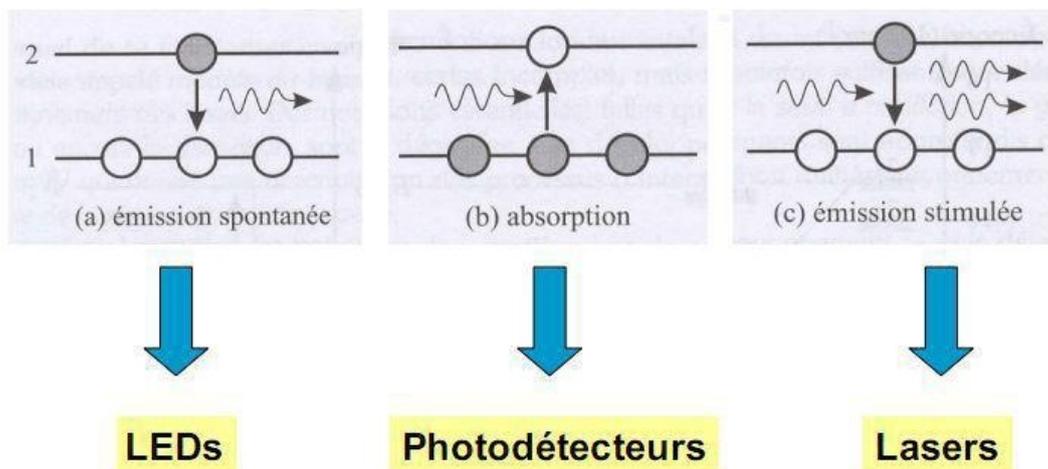


Figure I-9: Les trois phénomènes des applications optoélectroniques [23].

Les semi-conducteurs II-VI sont des matériaux très prometteurs pour la fabrication des cellules solaires tels que le CdS et le CdTe, à cause de la bonne adaptation de la bande interdite qui se situe au milieu du spectre solaire.

Les cellules solaires au tellure de cadmium (CdTe) présentent les avantages liés à la technologie en couches minces, elles sont légères et robustes. Le tellure de cadmium est employé en tant que semi-conducteur dopé p. Un autre matériau est donc requis pour réaliser la jonction p-n, à savoir du sulfure de cadmium dopé n (CdS)

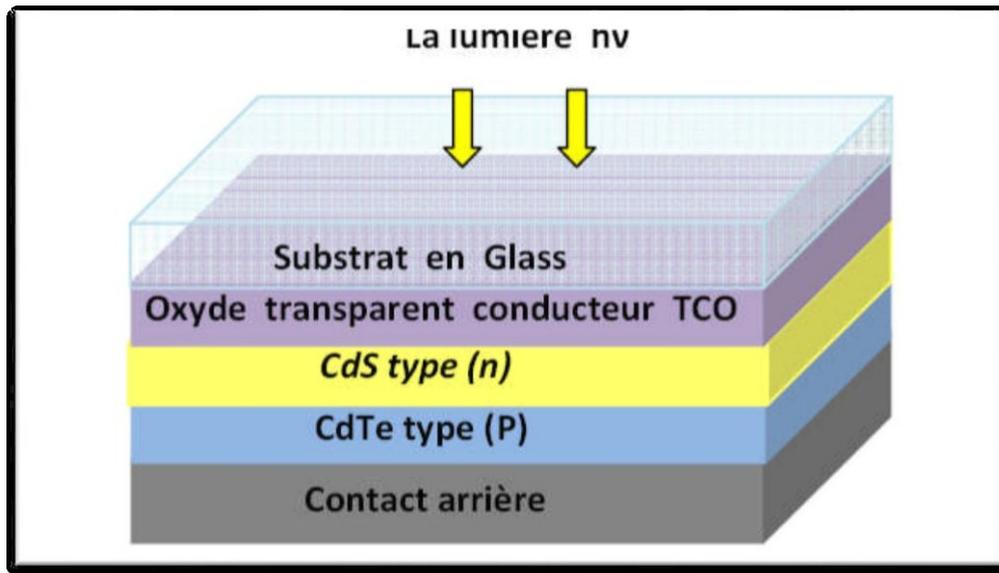


Figure I-10: La structure de la cellule solaire CdS/CdTe [25].

Malgré des rendements excédant les 21% sur une surface de 1 cm^2 . Cependant les problèmes d'environnement associés à l'utilisation du cadmium freinent les tentatives de développement de cette filière [26].

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés les propriétés générales sur les semi-conducteurs de groupe II-VI particulièrement les semi-conducteurs binaires et ternaire : ZnTe, CdTe et $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, Qui possède les différentes propriétés structurales et électroniques, ainsi que les applications pour les cellules photovoltaïques

Références

- [1] H. Mathieu, physique des semi-conducteurs et du composant électronique, édition Dunod .Paris (2009).
- [2] F.BENHADDOU, thèse Doctorat, Université Sidi Mohammed Ben Abdallah, (2017-2018)
- [3] P.Kiréev, «La Physique des semi-conducteurs», édition Mir, Moscou(1975).
- [4] ABINIT: First Principe approach to matériel and nano system properties, Computer Physics communications 180 (2009) 2582.
- [5] C. Janowitz*, N. Orłowska, R. Manzke, Z. Golackib journal of Alloys and compounds 328, 84-89. (2001).
- [6] J. D.BENSON¹ and M. MARTINKA. Journal of ELECTRONIC MATERIALS. DOI: 10.1007/s11664-008-0468-6 (2008)
- [7] Dehimi Said, thèse de doctorat en physique de semi-conducteur
- [8] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev B 43 (1991) 1993
- [9] Mémoire, Master Science de la matière, Mazaàche. Mariem ,2016
- [10] R.Zallen, (1982), in Handbook on semiconductors, ed. T.S. Moss (North-Holland Amsterdam), Chap. 1, Vol.1.
- [11] Pauling, The nature of Chemical Bond (Cornell University Press, Ithaca, NY), (1960).
- [12] Melle ABDELMOUMENE MESTARIA « Etude et modélisation d'un transistor HEMT AlGa_N/Ga_N», Thèse de doctorat de l'Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen, Juin(2012).
- [13] J.S.Blakemore. Semi-conducting and other major properties of gallium arsenide.J. Appl. phys.53 (10) .October (1982).
- [14] Francis Levy. Traité des matériaux (18). Physique et technologie des Semi-conducteurs. Presses
- [15] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod, Paris (1998).
- [16] J. Marc Frigerio Institut des Nano Sciences de Paris. Ecole d'automne "MODELISATION" (2004).
- [17] M. Djoudi Lakhdar thèse de doctorat en MATERIAUX ET COMPOSANTS OPTOELECTRONIQUES.21-03-2013
- [18] E. Mooser, «Introduction à la physique du solide»,1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [19] Frank TINJOUX dit TINJOD thèse de doctorat en Mécanismes de formation des boîtes quantiques semi-conductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques 4 novembre 2003
- [20] N. TOUKA. Thèse de doctorat << Dispersion des nano-cristaux semi conducteurs dans des matrices à large bande interdite: Etude des propriétés optiques >>. UNIVERSITE CONSTANTINE 1.
- [21] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).

Références

- [22] Rolf Enderlein, NommJ. M. Horing, "Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices", World Scientific Publishing (1997) ISBN 981-02-2387-0.
- [23] M. Klude, G. Alexe, C. Kruse, T. Passow, H. Heinke, D. Hommel, Phys. Stat. Sol. (b) 229 (2002) 935-942.
- [24] Fisher, H.Kuhn and H.Richter. New approach in equilibrium theory for strained layer relaxation. Phys. Rev. Lett. 73, 2712–2715 (1994).
- [25] Alain Ricaud, « Module Photovoltaïques, Filières Technologiques», Techniques de l'ingénieur D 3940, 2005.
- [26] Mecheri Abdeslem, Sandali Abd Elaziz, « Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base d'hétérojonction : a-Si:H(n)/c-Si(p) », Thème De Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015, p 13, 20

Chapitre II

Théorie de fonctionnelle de densité

DFT

II.1 Introduction

La physique des matériaux condensés est la branche de la physique qui étudie les propriétés microscopiques de la matière et qui s'intéresse à la compréhension et à l'exploitation des systèmes des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux.

Cela est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile car chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De plus, l'interaction Colombienne est de longue portée et écrantée en raison de fortes corrélations entre les électrons. Ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'avait si bien déclaré Dirac (en 1929) [1] : « le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. » Plusieurs approximations ont été faites pour palier à cette situation délicate. Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de la fonctionnel de densité, théorie de base des calculs de premier principe. Nous citerons ensuite les méthodes d'approximation utilisées : l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. On passera ensuite aux méthodes du premier principe avec les différentes améliorations apportées à la méthode APW et on finira par une présentation de la méthode du pseudo potentiel de type Ab-initio.

II.2 Théorie de fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT pour Density Functional Theory) constitue la base d'un ensemble d'approches ab-initio utilisées actuellement pour expliquer et prédire les structures négatoniques et propriétés des matériaux et systèmes physico-chimiques de tout genre en utilisant uniquement les lois de base de la physique quantique et de l'électromagnétisme et connaissant quelques paramètres comme les numéros atomiques des atomes constitutifs [2,3]. Les mises en pratique des méthodes ab-initio, comme celles basées sur la DFT, nécessitent en général des méthodes numériques avec des ressources informatiques adéquates. Ces méthodes peuvent donc être considérées comme étant dans le cadre de la physique numérique.

La DFT est issue d'un travail de Hohenberg et Kohn [2], suivi de celui de Kohn et Sham [4]. W. Kohn a reçu le prix Nobel en 1998 [5]. La DFT permet d'aborder le problème de la structure négatoniques des systèmes ions-négatons en utilisant comme principale quantité de base la densité négatoniques [2-6]. Les méthodes ab-initio de physique numérique basées sur la DFT ont permis d'avoir des résultats intéressants et difficiles, voir impossible, à obtenir avec d'autres approches. L'application de ces méthodes et leurs extensions s'avèrent être particulièrement prometteuses pour les nanosciences et les nanotechnologies [7,8].

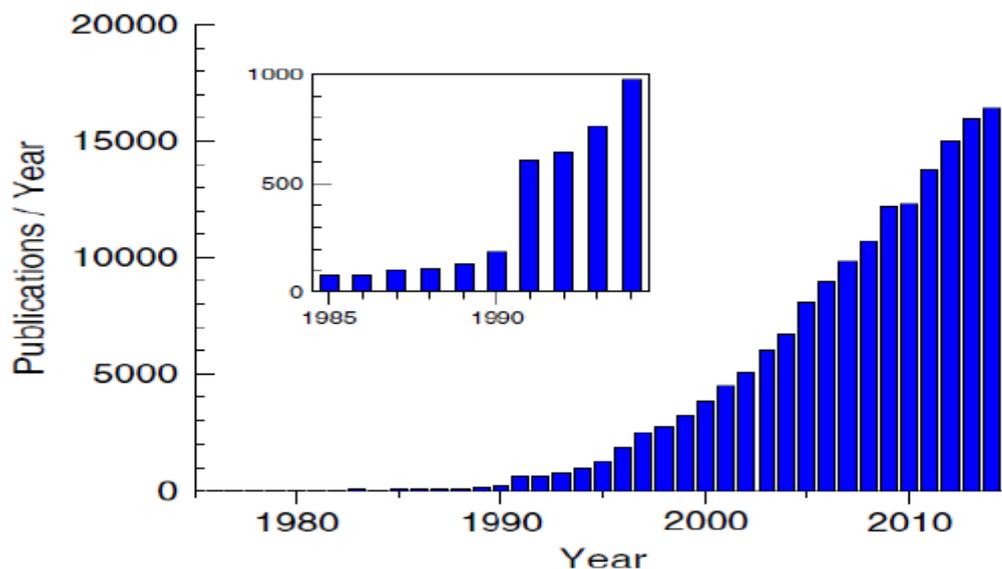


Figure II-1: Nombre de publications par an concernant la DFT [9].

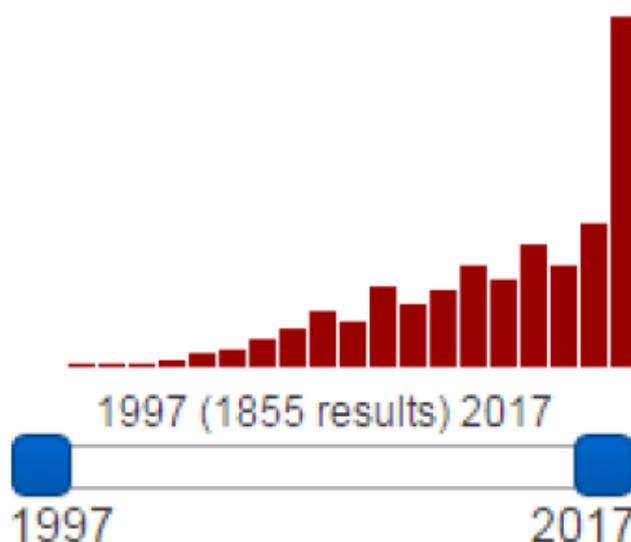


Figure II-2: résultat d’une recherche faite sur www.worldwidescience.org avec les mots clés « density functional theory » et « nano »

II.3 Equation de base

La résolution de l’équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile comme l’a déclaré Dirac en 1929 :

$$H\Psi = E\Psi \tag{II.1}$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) Et des particules légères, charges négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique qui est un problème a plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système compose de cinq termes :

L'énergie cinétique des Noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux :

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

Avec :

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{Energie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2} \nabla_I^2 : \text{Energie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{n-e} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Energie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit donc sous la forme suivante [10] :

$$H\Psi = \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.3})$$

Plusieurs questions sont posées autour de ce problème :

1-Comment résoudre le problème à N corps ?

2-Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?

-Pour résoudre cette équation en a recours à certain approches.

II.3.1 L'Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger [11] Supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons, ainsi les

électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO » [12].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

Où

$$E_{\text{total}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II.6})$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.5) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur hypothèse des Électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Son histoire revient à la première trentaine du 20ième siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux physiciens Hohenberg et Kohn qui ont démontré que tous les aspects de la structure Electronique d'un système dans un état fondamental non dégénère sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

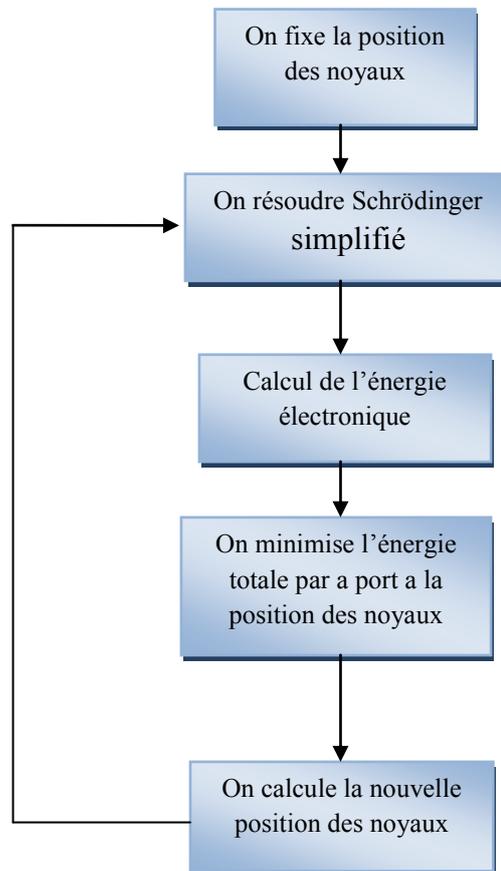


Figure II-3: Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree en 1928, consiste considérer que les électrons sont indépendants, chacun d'eux se déplace dans un champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux [13]:

L'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_e = \sum_i h_i \quad (\text{II.7})$$

h_i : L'Hamiltonien à un électron qui s'écrit:

$$h_i = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}^{\wedge}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

$$\hat{V}_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II.9})$$

$V_{\text{ext}}^{\wedge}(\vec{r})$: Est le potentiel pour le $i^{\text{ème}}$ électron représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du système.

$\hat{V}_i(\vec{r})$: Est le potentiel de Hartree, il remplace l'interaction électrostatique électron-électron avec tous les autres électrons.

-La densité d'électrons (ρ) dans l'équation est donnée par:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.10})$$

Où la somme est faite sur les N états mono-électroniques occupés. La fonction d'onde comme le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II.11})$$

Dans ce cas, chacune de ces fonctions d'onde mono-électroniques est alors une solution de l'équation de Schrödinger à une particule qui s'écrit sous la forme :

$$h_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

-La résolution de l'équation doit se faire de manière auto-cohérente.

La fonction d'onde représentée par l'équation n'est pas encore complète, car elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que, comme les électrons sont des «fermions», la fonction d'onde doit changer de signe si nous échangeons les variables de deux électrons, Ce principe est équivalent à la déclaration que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état électronique [14].

-La fonction d'onde anti symétrique doit vérifier :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II.13})$$

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock (les électrons libres)

En 1927, Hartree [12] propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques.

$$\Psi_{\text{approche}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II.14})$$

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [15] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.15})$$

Le calcul variationnelle montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + w(r) + U_i(r)]\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (\text{II.16})$$

Le premier terme potentiel $w(r)$ de cette équation est issu directement du Hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (II.16) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 p_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{II.17})$$

Où :

$$P_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{II.18})$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme (II.16), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires.

Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

II.3.4 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn [16]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

a) Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque.

En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

- Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état, mais comment savoir si une densité quelconque ?

b) Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho]$$

En conclusion: toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

II.3.5 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [17] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord, ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental ρ_{fond} .

Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r})] = (V_{\text{e-n}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Htree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}})[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$V_{\text{Htree}}(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{\text{Htree}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{i})d\mathbf{i}}{|\mathbf{r}-\mathbf{i}|} \quad (\text{II.20})$$

Et : V_{xc} : le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.21})$$

Ou : E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation,

$$\left(\frac{-\hbar}{m}\nabla^2 + V_{eff}\right)\phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

$$p(\vec{r}) = \sum_j^{Ne} |\phi_j|^2 \quad (\text{II.23})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II-4). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et

les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

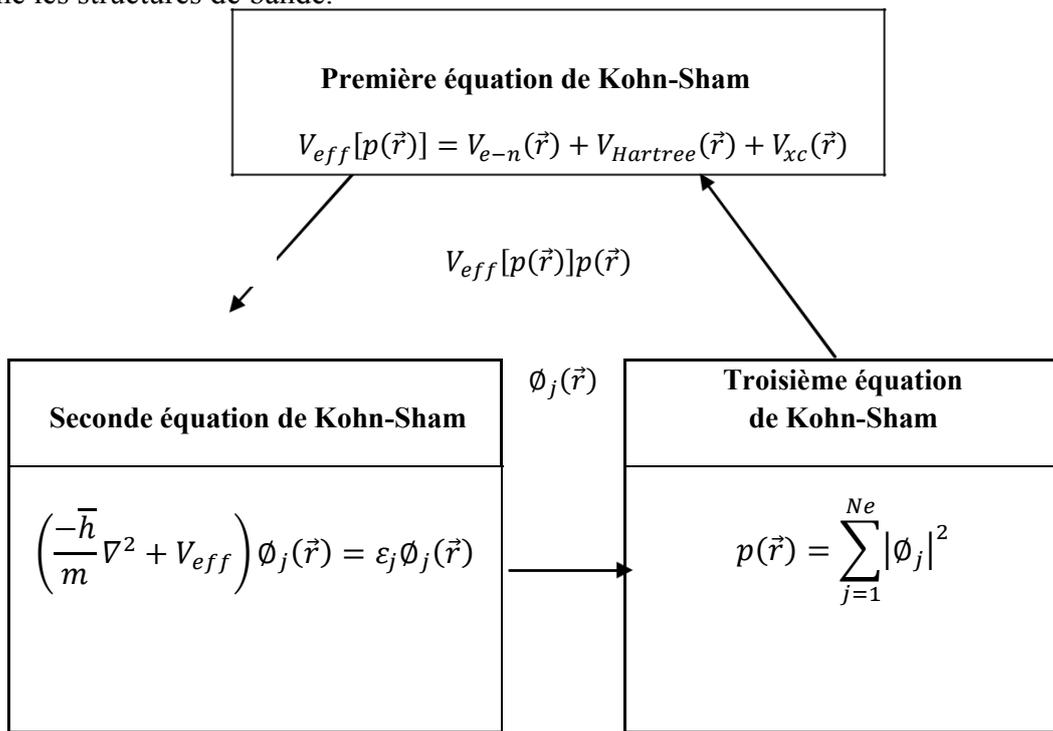


Figure II-4: Organigramme des équations de Kohn et Sham.

II.4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

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

$$E_{XC}(n(\vec{r})) = \int d^3 r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}([n], \vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

$E_{XC}(n(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point \vec{r} , elle dépend de $n(\vec{r})$ dans le voisinage de \vec{r} .

a) Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation introduite par Kohn et Sham repose sur la formulation d'un gaz électronique homogène en interaction, c'est l'approximation de la densité électronique locale, LDA «Local Density Approximation».

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (a priori inhomogène) $\varepsilon_{XC}[n]$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $n(\vec{r})$ alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{XC}^{LDA}(n(\vec{r})) = \int d^3 r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}([n], \vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques.

De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [18-19].

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA «Local Spin Density Approximation», en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin :

$$E_{XC}^{LSDA}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) = \int d^3 r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) \quad (\text{II.26})$$

Le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques, Cependant, on peut introduire ces fortes délocalisations électroniques en utilisant l'approximation du gradient généralisé.

b) Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé, GGA pour «Generalized Gradient Approximation». On considère alors un gaz d'électron uniformément variant, où cette approximation tient compte du gradient de la densité électronique, en remplaçant la fonction par une fonction (n) locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{XC}(n, |\nabla n(\vec{r})|)$.

$$E_{XC}^{GGA}(n(\vec{r})) = \int d^3 r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) \quad (\text{II.27})$$

Ou encore :

$$E_{XC}^{GGA}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) = \int d^3 r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), |\nabla n_{\uparrow}(\vec{r})|, |\nabla n_{\downarrow}(\vec{r})|) \quad (\text{II.28})$$

On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [19] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [21] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [22].

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, notamment pour les systèmes magnétiques et les systèmes avec des fortes variations de densité électronique.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées pour mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [23].

II.5 Résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-5), on commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul les équations de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.29})$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération.

α : un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par un schéma. Après la résolution des équations de Kohn et Sham, l'énergie totale du système dans un état fondamental est donnée par :

$$E[p] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \iint \frac{p(\vec{r}')p(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' d^3\vec{r} + E_{xc}[p(\vec{r})] - \int p(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}(\vec{r})}{\partial p(\vec{r})} d^3\vec{r} \quad (\text{II.30})$$

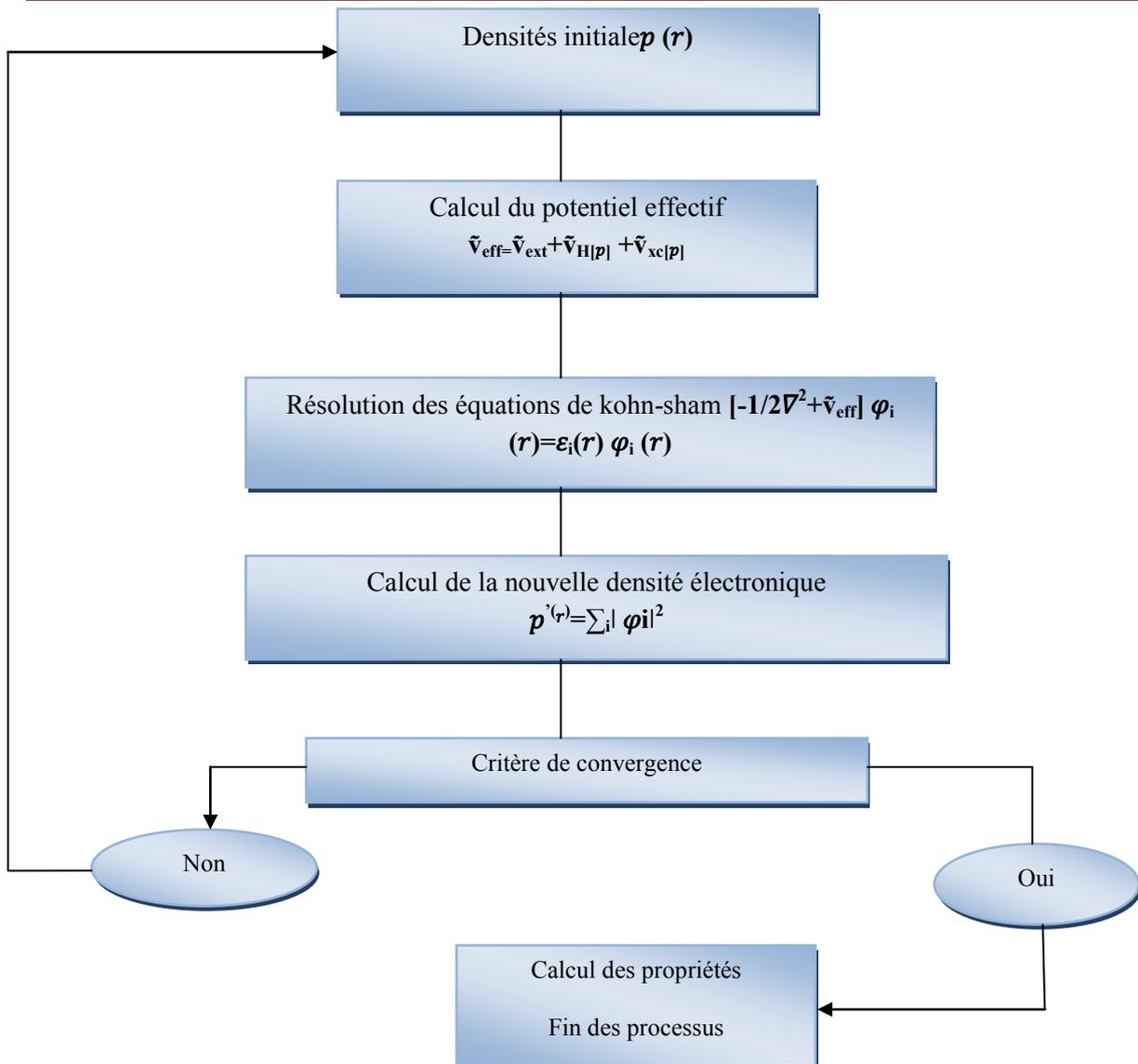


Figure II-5: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour la résolution des équations de la DFT, il existe plusieurs méthodes de calcul de structures électroniques. Ces méthodes de calculs diffèrent par la forme utilisée du potentiel par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. De plus, la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [24].

En effet, pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT [24], proposa comme base la méthode des ondes planes augmentées (APW), cette dernière est basé sur l'approximation Muffin-Tin pour décrire le potentiel cristallin Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel Muffin-Tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de

Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme:

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Où : A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire

$U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left(\frac{-\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.32})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation précédente sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère.

Remarquant que cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [24,25].

Pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les A_{lm} ont été définis en termes des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions Interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.33})$$

R_α est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G , et les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les Sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne

peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il nécessaire de traiter de déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparait au dénominateur de l'équation (II.33). En effet, suivant la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling et par Andersen. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW [26,27].

II.6.1 Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), développée par l'équipe de Schwartz [28] est basé sur la résolution auto-cohérent des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définis de la maille élémentaire.

La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{MT} (*Muffin-Tin*), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de régions sont schématisés sur la figure II-6.

Les deux types de région sont décrits par différents types de bases:

Région I: dans la sphère atomique MT, de rayon R_{MT} , on utilise une série de combinaison linéaire de fonctions radiales et angulaires.

Région II: elle décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de «cut-off» c'est-à-dire $R_{MT}K_{MT}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de Muffin-Tin (R_{MT}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

De plus, cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste ($FP = Full Potential$) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul.

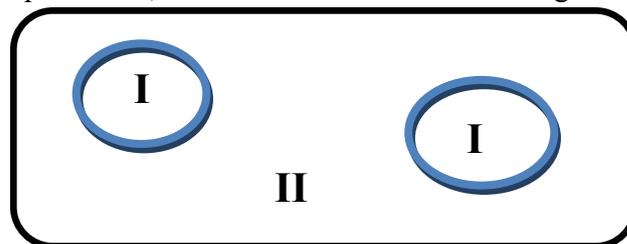


Figure II-6: Partition de la maille unitaire en sphère atomique (I) et en Région interstitielle (II) [28].

II.7 Implémentations numérique de la DFT et logiciels associés

a) Exemples de logiciels connus et méthodes associées

Le tableau 1 donne quelques exemples de logiciels implémentant numériquement la DFT. La première colonne contient les noms de ces différents logiciels qui sont pour la plupart des acronymes. Les significations de ces acronymes ainsi que les autres informations concernant un logiciel particulier peuvent être trouvées sur le site web correspondant donné dans la cinquième colonne du tableau.

La deuxième colonne indique les licences sous lesquelles chacun de ces logiciels est disponible : libre de type GPL (General Public Licence), libre, académique ou commercial. La troisième colonne donne les méthodes de discrétisations utilisées : discrétisations dans l'espace réel qui est basé sur des méthodes de différences finies et d'éléments finies [30-33] ou utilisation du développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham suivant des fonctions de bases. Les principales fonctions de bases utilisées sont les ondes planes (Plane waves : PW) [30,31 , 34-37], les gaussiennes (GTO : Gaussian Type Orbitals) qui sont des types de fonctions introduit par S.F. Boys en 1950 [38] et qui sont particulièrement utilisées en chimie quantique [39,40] , les orbitales atomiques (AO : Atomic Orbitals) , les ondelettes qui sont utilisées depuis environ une dizaine d'années [41,42] et la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) [43,44].

Certains logiciels comme GPAW et SAMSON combinent plusieurs types de méthodes. Quelques un de ces logiciels, comme ABINIT et SAMSON (Software for Adaptive Modeling and Simulation Of Nano Systems) sont présentés comme particulièrement efficace pour des utilisations dans les domaines des nanosciences et nanotechnologies [45].

La quatrième colonne donne le langage de programmation avec lequel le logiciel correspondant a été développé. On rencontre quatre principaux langages : fortran, C, C++ et Python.

Logiciel	Licence	Méthodes de discrétisations	Langage	Site web
ABINIT	Libre, GPL	PW	Fortran	http://www.abinit.org/
Big DFT	Libre, GPL	Onde lettres	Fortran	http://bigdft.org/Wiki/index.php?title=BigDFT_website
CASTEP	Académique Commercial	PW	Fortran	http://www.castep.org/
CONQUEST	Académique	Espace réel	Fortran	www.conquest.ucl.ac.uk/
CPMD	Académique	PW	Fortran	http://www.cpmc.org/
CP2K	Libre, GPL	PW, GTO	Fortran	http://www.cp2k.org/
CRYSTAL	Académique Commercial	GTO	Fortran	http://www.crystal.unito.it/index.php
DIRAC	Académique	GTO	Fortran, C	http://www.diracprogram.org/doku.php
EPW	Libre, GPL	PW	Fortran	http://epw.org.uk/Main/About
Ergo SCF	Libre, GPL	GTO	C++	http://www.ergoscf.org/
FLEUR	Libre	LAPW	Fortran	http://www.flapw.de/pm/index.php
GAMESS	Académique	GTO	Fortran	http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/
Gaussian	Commercial	GTO	Fortran	http://gaussian.com/
GPAW	Libre, GPL	PW, Espace réel, LCAO	Python, C	http://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/
HORTON	Libre, GPL	GTO	Python, C++	http://theochem.github.io/horton/
JDFTx [158]	Libre, GPL	PW	C++	http://jdftx.org/
Octopus	Libre, GPL	Espace réel	Fortran, C	http://octopus-code.org/wiki/Main_page
Quantum ESPRESSO	Libre, GPL	PW	Fortran	http://www.quantum-espresso.org/
SAMSON	Libre	Multiple	C++, Python	http://www.samson-connect.net
Siam Quantum	Libre, GPL	GTO	C	http://sites.google.com/site/siamquantum/
SIESTA	Libre, GPL	LCAO	Fortran	http://departements.icmab.es/leem/siesta/
VASP	Académique Commercial	PW	Fortran	http://www.vasp.at/
WIEN2K	Commercial	LAPW	Fortran, C	http://susi.theochem.tuwien.ac.at/index.html

Tableau II-1: exemples de quelques logiciels implémentant actuellement la DFT.

b) Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (Fig II.7) qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

c) Structure du code WIEN2K

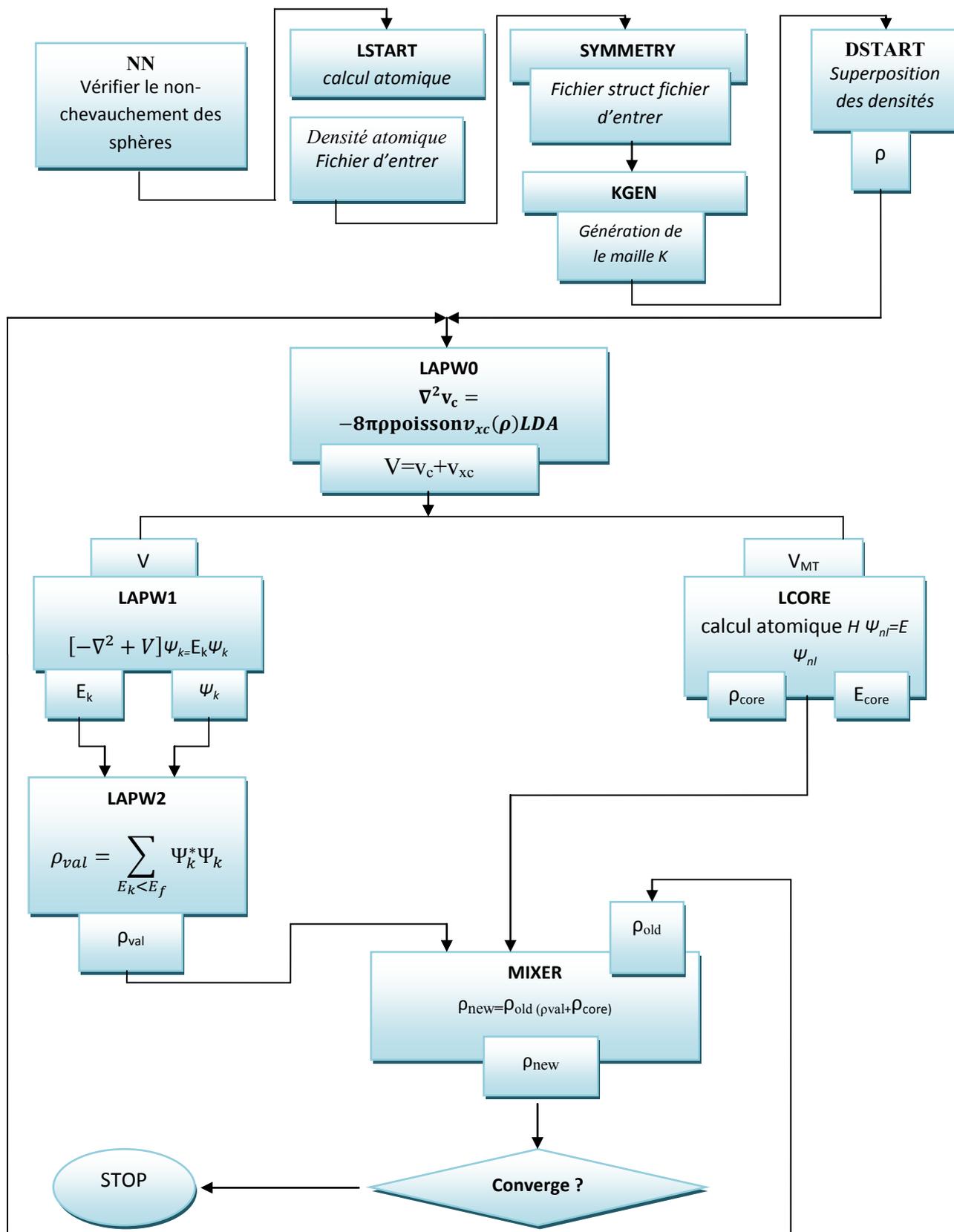


Figure II-7: Organisation des programmes dans WIEN2K [28].

II.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie nécessaire pour l'étude théorique, cette présentation a été entamée les différentes approximations de base et nombreuse fonctionnelle d'échange, ainsi que la méthode de FP-LAPW et la structure de code Wien2K.

Références

- [1] B. KHEIRA, F. RACHIDA, MEMOIRE DE MASTER Nanostructures Semi-conductrices :Etude des propriétés structurale et électronique d'un matériau semi-conducteur III-V(AlGaN), 2015/2016.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, vol.136, no. 3B, B864- B871, 1964.
- [3] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan., First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science* 25, 478-492 (2002).
- [4] W. Kohn, L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects , *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, A1133–A1138, 1965
- [5] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys* 71, 1253, October 1999
- [6] Simon Blackburn, Analyse des propriétés électroniques de supraconducteurs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité, Thèse, Université de Montréal, 2013
- [7] Serdar ÖĞÜT, First principles Modeling of Nanostructures, *Turk J Phys* 27, 2003
- [8] Qing Tang, Zhen Zhou, Zhongfang Chen, Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations, *WIREs Comput Mol Sci* 2015, 5:360–379. doi: 10.1002/wcms.1224, 2015
- [9] R. O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, *Reviews of Modern Physics*, volume 87, july–september 2015
- [10] E. Schrödinger, *Ann.phys*,79, 489, (1926); E.Schrodinger, *Ann.Phys.*,79,361,(1926).
- [11] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457, (1927).
- [12] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89, (1928).
- [13] Schrödinger, E., An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 1926. 28(6): p. 1049.
- [14] Giustino, F., *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*2014: Oxford University Press.
- [15] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930).
- [16] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*,(Plenum, New York), (1985).
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098, (1988).

Références

- [18] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5326.
- [19] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [20] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [21] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [22] J.P. Perdew et al. *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [23] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [24] F.EL Hajhassan, thèse de Doctorat Université Metz (2000).
- [25] Z. Chafi, thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine (2009).
- [26] E. Megchiche, thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [27] David J. Singh and Lars Nordstrom, «Plane waves, pseudo potentials, and the LAPW Method». Springer edition (2006).
- [28] G .K. H. Madsen, P. Blaha ,K. Schwartz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *phys. Rev. B Cond. Matter Mater .Phys.*64,19.1951341-1951349 (2001).
- [29] P. Blaha ,K. Schwartz ,G .K. H.Madsen ,D. Kvasnicka ,J.Luittz.WIEN2K, Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties ,Karlheinz Schwarz, Techn .Universitat ,Wien Austria, (2001).
- [30] Fernando Nogueira, Alberto Castro, Miguel A.L. Marques, A Tutorial on Density Functional Theory, A Primer in Density Functional Theory, Second Coimbra School on Computational Physics, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.), ISSN 0075-8450, ISBN 3-540-03082-2 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [31] Yousef Saad, James R. Chelikowsky, Suzanne M. Shontz, Numerical methods for electronic structure calculations of materials, *SIAM Review*, 52(1), 3-54, 2010.
- [32] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, Y. Saad, The Finite-difference pseudo potential method: Electronic structure calculations without a basis, *Phys. Rev. Lett*,72, pp. 1240–1243, 1994.
- [33] T. L. Beck, Real-space mesh techniques in density functional theory, *Rev. Mod. Phys*, 74, pp. 1041–1080, 2000.

Références

- [34] Klaus Capelle, A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4A, December, 2006
- [35] Chahira Hajlaoui, Etude des propriétés structurales et électroniques des nano fils semi-conducteurs III-V, Thèse INSA Rennes, 2014
- [36] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley. ISBN 0-471-14286-7, 1996
- [37] J Ihm, Alex Zunger, Marvin L Cohen, Momentum-space formalism for the total energy of solids, *J. Phys. C: Solid State Phys*, Vol. 12, 1979
- [38] S. F. Boys, Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. R. Soc. London A*. 200: 542, 1950
- [39] H. Taketa, S. Huzinaga, K. Oohata, Kiyosi, Gaussian-Expansion Methods for Molecular Integrals, *Journal of the Physical Society of Japan*. 21 (11): 2313–2324, 1966
- [40] P.M.W. Gill, Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions, *Advances in Quantum Chemistry*. 25: 141–205 , 1994
- [41] L. Genovese, A. Neelov, S. Goedecker, T. Deutsch, S. A. Ghasemi, A. Willand, D. Caliste, O. Zilberberg, M. Rayson, A. Bergman, R. Schneider, Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudo potential calculations, *Journal of Chemical Physics*, 129: 014109, 2008
- [42] S. Mohr, L. E. Ratcliff, P. Boulanger, L. Genovese, D. Caliste, T. Deutsch, S. Goedecker, Daubechies wavelets for linear scaling density functional theory, *Journal of Chemical Physics*, 140: 204110 , 2014
- [43] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B* 12: 3060, 1975
- [44] M. Weinert, G. Schneider, R. Podloucky, J. Redinger, FLAPW: applications and implementations, *J. Phys: Condens Matter* 21, No. 8, January 2009.
- [45] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties, *Computer Phys. Comm.* 180, 2582-2615 (2009).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 introduction

Dans ce chapitre nous étudions les propriétés structurales (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivées) et électroniques (Structure des bandes d'énergie, la densité d'états et la densité de charge) des composés II-VI à base de (ZnTe, CdTe), et leur alliage ternaire ($Zn_xCd_{1-x}Te$) pour différentes concentration ($x=0.25$, $x=0.50$, $x=0.75$). Dans notre travail; nous avons utilisé la méthode FP-LAPW (Ondes Planes Augmentés Linère) basée sur la DFT et les calculs ont été effectués dans ce travail avec le code Wien2K, l'énergie d'échange et de corrélation sont déterminée par l'approximation GGA et la nouvelle approximation mBJ.

III.2 Détails de calcul

Les calculs dans ce travail ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code WIEN2K [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrite par récente l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par Perdew Berke et Erenzehen [4] pour prédire les propriétés structurales et les propriétés électroniques. Une nouvelle approximation notée mBJ (modified Becke-Johnson), développée par Tran et Blaha a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap [5].

Il semble important de noter que, le fonctionnel mBJ est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisés tel que GGA dans la méthode FP-LAPW.

✓ Le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ est choisi égale à 8, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin.

✓ Les valeurs des rayons muffin-tin R_{MT} et le nombre des points k spéciaux de la zone Irréductible de Brillouin pour les différents binaires, sont représentées dans le tableau III-1

<i>Binaires</i>	<i>Nombre des points K</i>	<i>RMT</i>	
<i>ZnTe</i>	<i>1000</i>	<i>Zn=2.10</i>	<i>Te=2.20</i>
<i>CdTe</i>	<i>1000</i>	<i>Cd=2.15</i>	

Tableau III-1: Les rayons muffin-tin R_{MT} et le nombre des points k spéciaux utilisées.

✓ Nous travaillons par deux atomes pour le binaire et trois atomes pour le ternaire, ces atomes du groupe II et du groupe VI.

Binaire	Atome	Position atomique
ZnTe	Zn	(0,0, 0)
	Te	(1/4, 1/4, 1/4)
CdTe	Cd	(0, 0, 0)
	Te	(1/4, 1/4 ,1/4)

Tableau III-2: Les positions atomiques pour l'alliage binaire.

X	Atome	Position atomique
$Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$	Zn	(0, 0, 0)
	Cd	(0, 1/2, 1/2), (1/2, 0 1/2),(1/2,1/2,0)
	Te	(1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4)
$Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$	Zn	(0, 0, 0), (0,1/2,1/2)
	Cd	(1/2,0, 1/2),(1/2,1/2,0)
	Te	(1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4)
$Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$	Zn	(0, 0, 0), (0,1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)
	Cd	(1/2,1/2,0)
	Te	(1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4), (3/4,3/4,1/4)

Tableau III-3: Les positions atomiques pour l'alliage ternaire.

Comme nous avons indiqué dans le premier chapitre, les composés binaires ($A^{II}.B^{VI}$), le tableau I-2 représente la configuration électronique de chaque élément de nos composants.

III.3 Propriétés structurales

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 et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [6].

a) équation d'état de Murnaghan

L'équation de Murnaghan est une relation qui lie le volume d'un corps et la pression à laquelle il est soumis. Elle doit son nom à Francis D. Murnaghan qui l'a proposée en 1944 afin de rendre compte sur une gamme de pressions aussi large que possible d'un fait expérimentalement établi : plus on comprime un solide, plus il devient difficile de le comprimer [6].

Cette équation donnée par :

$$E(v) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{B'} - v_0 \right] + \frac{B_0}{B} (v - v_0) \quad (\text{III.1})$$

➤ 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 compression est déterminé au point minimal de la courbe $E(V)$ par la relation:

$$B_0 = v \frac{\sigma^2 E}{\sigma v^2} \quad (\text{III.2})$$

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

$$B' = \frac{\sigma B}{\sigma P} \quad (\text{III.3})$$

➤ La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite, Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure III-1).

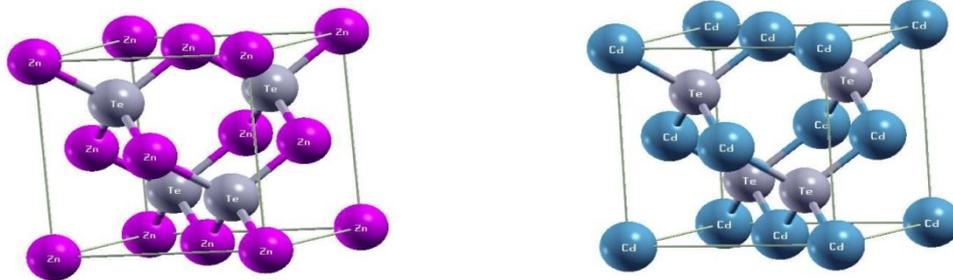


Figure III-1: Structure cubique Zinc blende (Sphalérite).

➤ Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés ZnTe et CdTe obtenus par l'approche GGA sont représentées sur les figures suivantes :

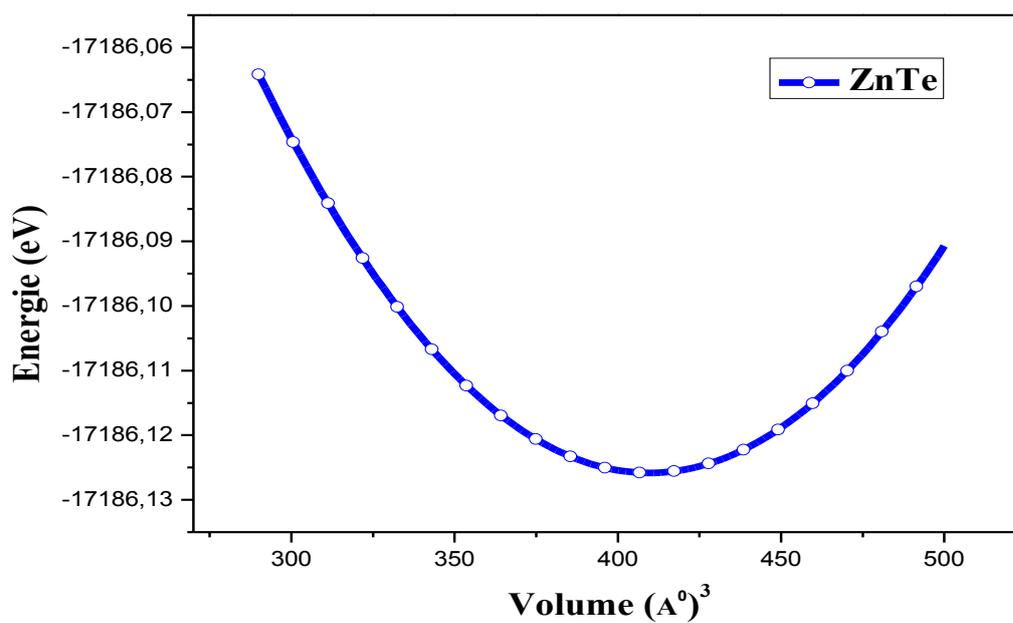


Figure III-2: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de ZnTe dans l'approximation GGA.

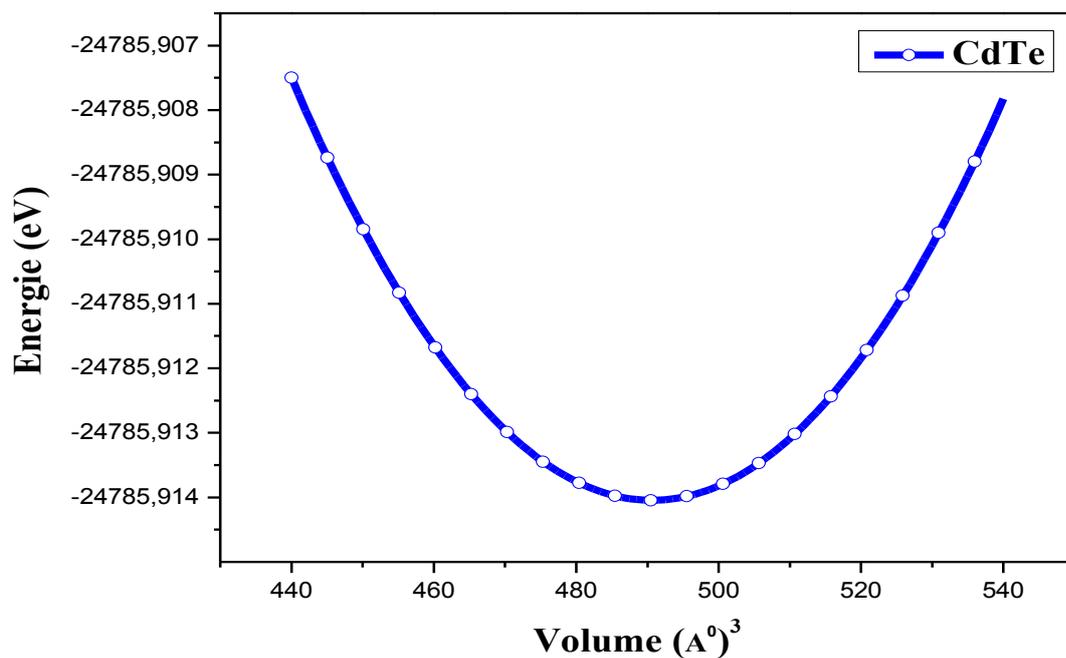


Figure III-3: la variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdTe dans l'approximation GGA.

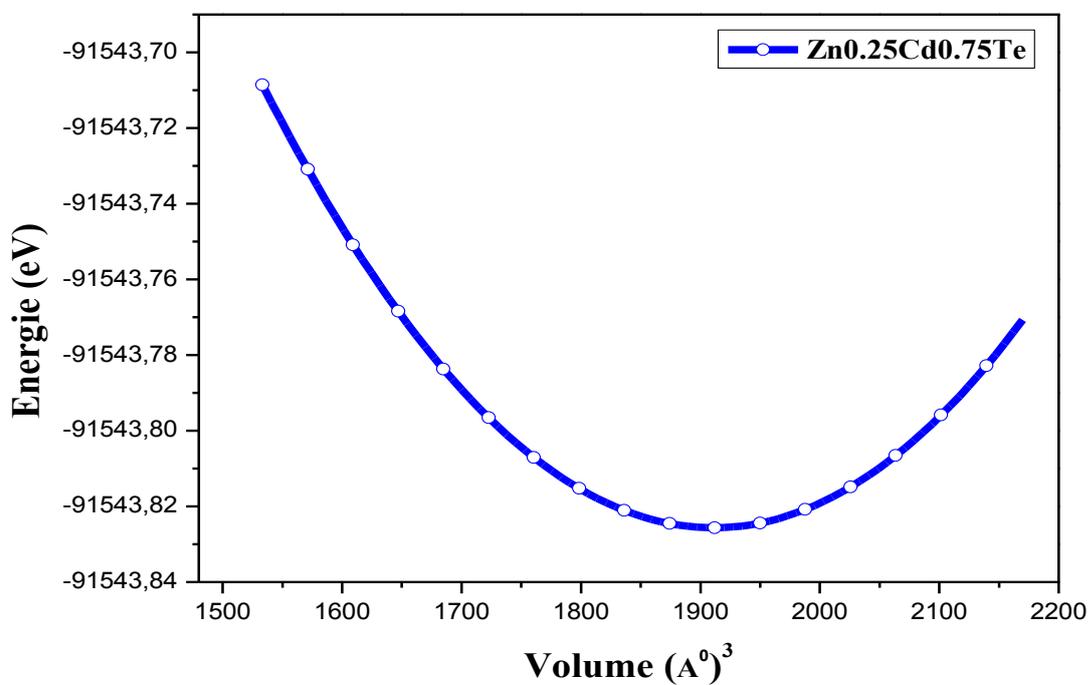


Figure III-4: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te dans l'approximation GGA.

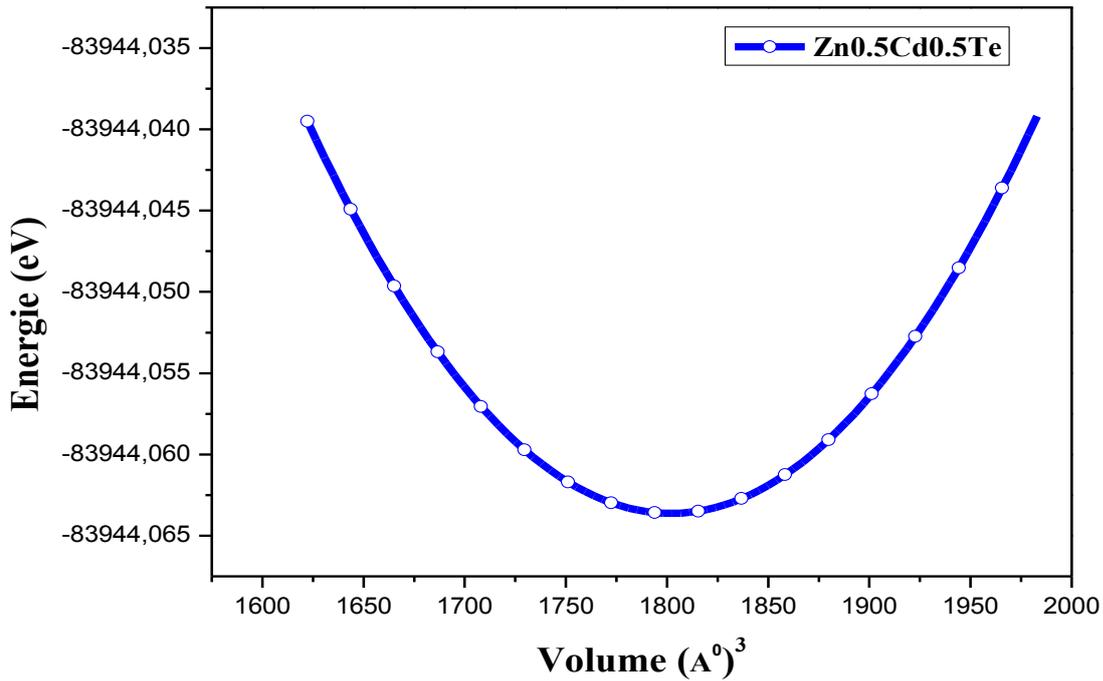


Figure III-5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te dans l'approximation GGA.

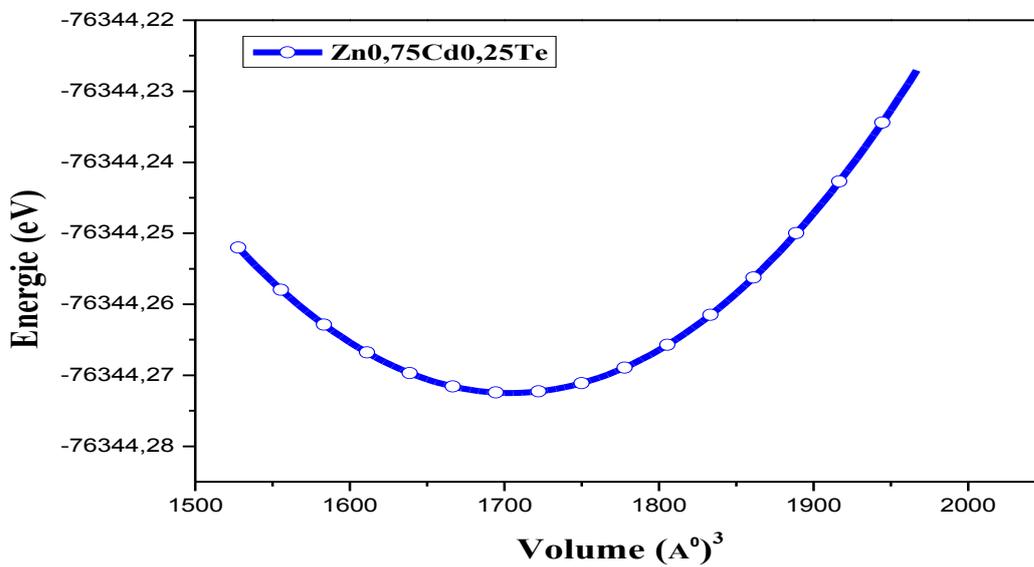


Figure III-6: La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te dans l'approximation GGA.

➤ Les valeurs des paramètres a (Å⁰), les modules de compression B et leurs dérivées B' obtenues sont résumée dans le tableau ci-dessous.

composition	Les paramètres (a, B, B')	Valeur expérimentale [7]	Nos calculs	Autre valeurs
ZnTe	a/A ⁰	6.1748	6.1827	6.198[8]
	B/Gpa	43.6541	43.3370	47.70 [9]
	B'	4.5430	4.6435	4.70 [9]
CdTe	a/A ⁰	6.6141	6.6139	6.545 [10]
	B/Gpa	35.3860	35.5007	46.75 [10]
	B'	4.9982	5.0655	4.80 [10]
Zn _{0.25} Cd _{0.75} Te	a/A ⁰	6.4257	6.5364	6.4257 [7]
	B/Gpa	38.3666	37.0818	38.3666 [7]
	B'	4.8450	4.9781	4.8450 [7]
Zn _{0.5} Cd _{0.5} Te	a/A ⁰	6.4257	6.4244	6.4257 [7]
	B/Gpa	38.3666	38.2705	38.3666 [7]
	B'	4.8450	5.0084	4.8450 [7]
Zn _{0.75} Cd _{0.25} Te	a/A ⁰	6.4257	6.3107	6.4257 [7]
	B/Gpa	38.3666	41.2007	38.3666 [7]
	B'	4.8450	5.0452	4.8450 [7]

Tableau III-4: Le paramètre du réseau a (A⁰), le module compressibilité B en (Gpa) et la dérivée B' comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

➤ D'après ce tableau représentant les paramètres du réseau optimaux a (A⁰), les modules compressibilité B en (Gpa) et ses dérivée B' en comparaison à nos calculs avec les valeurs expérimentales et autres valeurs théoriques trouvés dans la littérature. La constatation est que nos résultats sont approximatifs aux valeurs expérimentales.

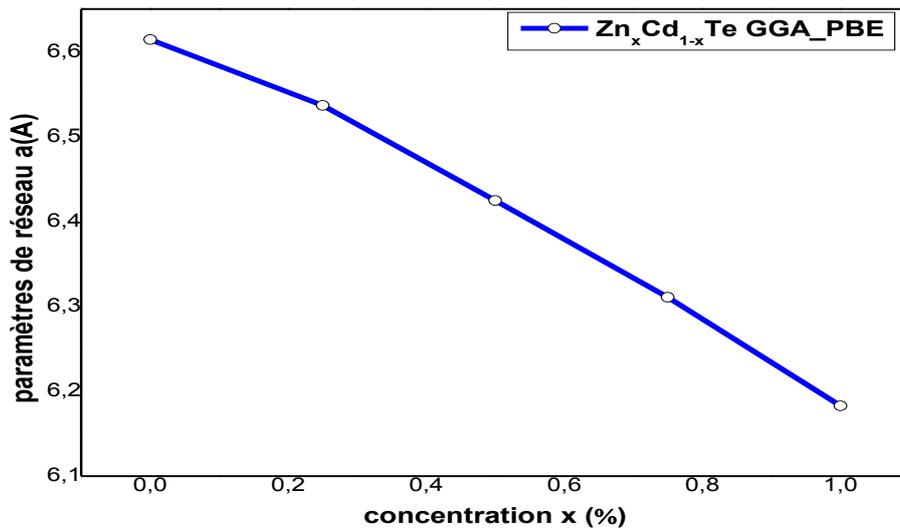


Figure III-7: Le paramètre de réseau $a(\text{Å})$ en fonction des concentrations x de l'alliage ternaire $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$.

➤ On remarque sur la figure III-7 la variation des paramètres du réseau en fonction des différentes compositions x de l'alliage ternaire $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ donne une parfaite concordance pour l'allure des courbes.

On peut observer une légère déviation par rapport à la loi de Vegard [11], l'origine physique de cette déviation devrait être principalement due à la différence du rayon atomique de l'atome de Zinc de celle des atomes Cd. Nous avons utilisé les fonctions polynomiales quadratiques pour ajuster les valeurs calculées, données comme suit :

$$a(x) = xa_{\text{ZnTe}} + (1-x)a_{\text{CdTe}} \quad (\text{III.4})$$

$$a(x) = x(6.1827) + (1-x)(6.6139) \quad (\text{III.5})$$

Où

a_{ZnTe} , a_{CdTe} , sont les paramètres de réseau des composés binaires ZnTe et CdTe, respectivement et les valeurs des paramètres de courbures ont été déduites.

Les valeurs des paramètres de courbures calculés pour l'alliage ternaire est résumé dans le tableau suivant :

a(x) \ X	Zn _{0.25} Cd _{0.75} Te	Zn _{0.5} Cd _{0.5} Te	Zn _{0.75} Cd _{0.25} Te
a (Å°)	6,5061	6,3983	6,2905

Tableau III-5: Les valeurs des paramètres de courbures calculés pour l'alliage ternaire Zn_xCd_{1-x}Te.

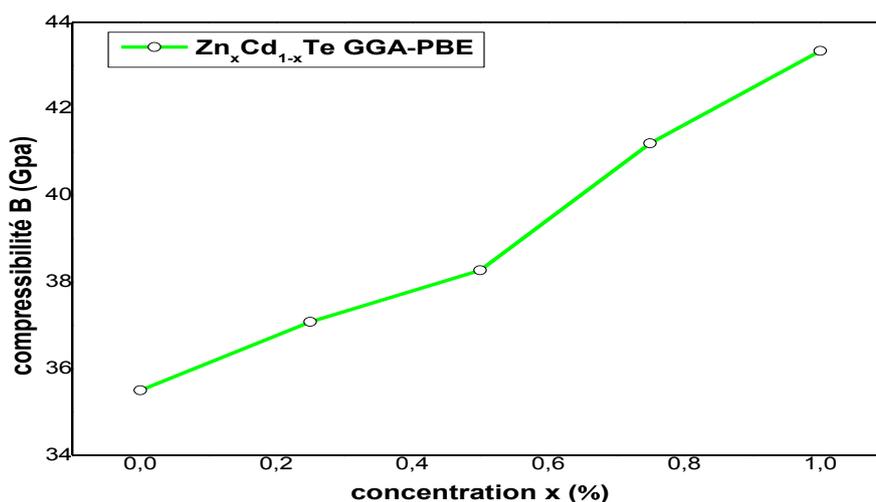


Figure III-8: La variation de la compressibilité B en fonction des concentrations x de l'alliage ternaire Zn_xCd_{1-x}Te.

➤ La figure III-8 représente la compressibilité B(Gpa) en fonction des compositions x de l'alliage ternaire Zn_xCd_{1-x}Te ; nous remarquons que la compressibilité B(Gpa) progresse en fonction de composition x ceci confirme que l'augmentation de la concentration de l'élément de transition dopant augmente la dureté du cristal.

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1. Structure de bandes d'énergies

Après l'optimisation des alliages Zn_xCd_{1-x}Te, on passant au calcul des propriétés électroniques des matériaux.

Les Figures (III-8), (III-9), (III-10), (III-11), (III-12) représentent les structures de bandes d'énergies des composés ZnTe, CdTe, Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te, Zn_{0.5}Cd_{0.5}T et Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te, calculées le long des lignes de hautes symétries en utilisant l'approximation GGA-mBJ.

On sait la structure de bande du composé binaire (ZnTe, CdTe) en utilisant l'approximation mBJ du gap d'énergie est défini comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

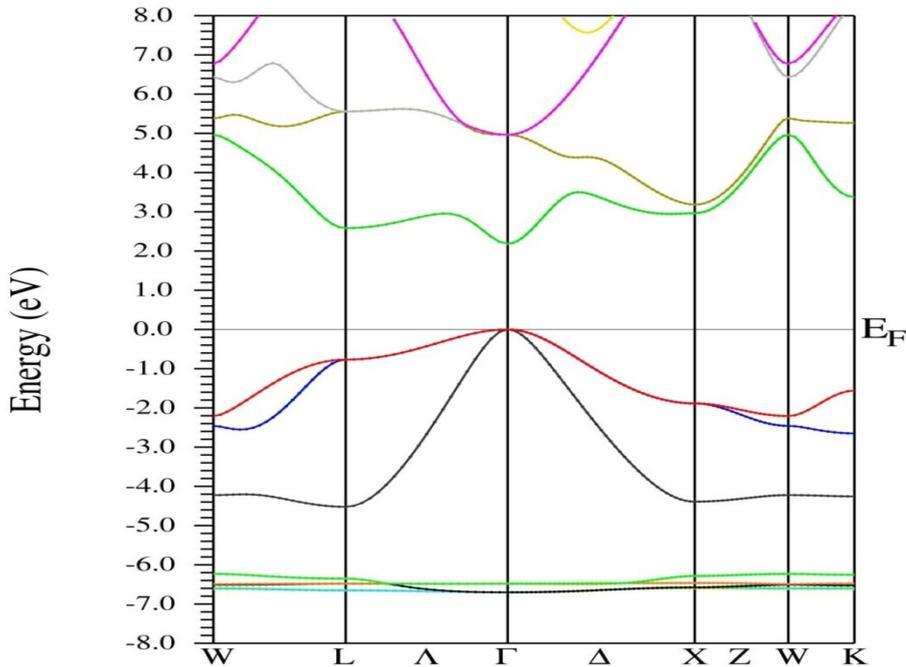


Figure III-9: La structure de bandes du composé ZnTe en utilisant l'approximation mBJ.

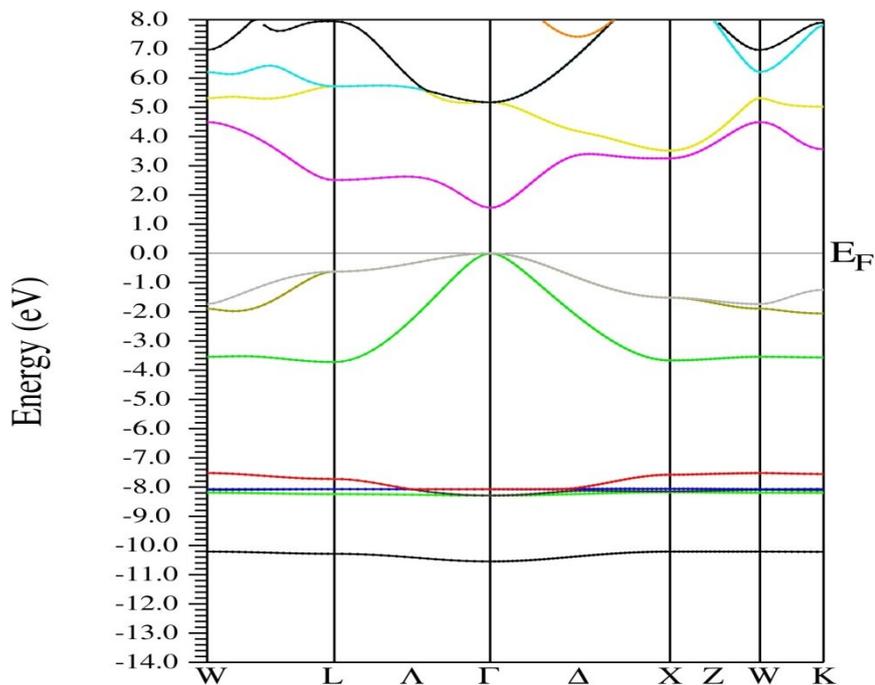


Figure III-10 : La structure de bandes du composé CdTe en utilisant l'approximation mBJ.

➤ A partir de ces figures, on a remarqué que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent sur le même point de symétrie Γ . Ce qui

signifie que le gap est de type direct dont la valeur est 1.045 eV pour le ZnTe et 0.569 eV pour le CdTe.

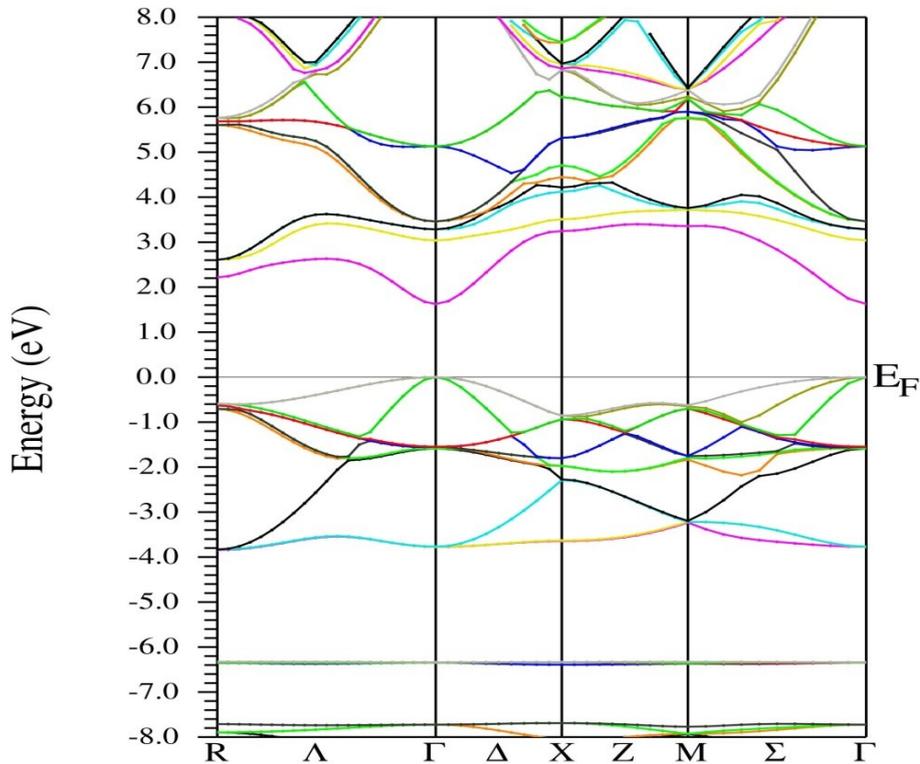


Figure III-11: La structure de bandes du composé $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{Te}$ en utilisant l'approximation mBJ.

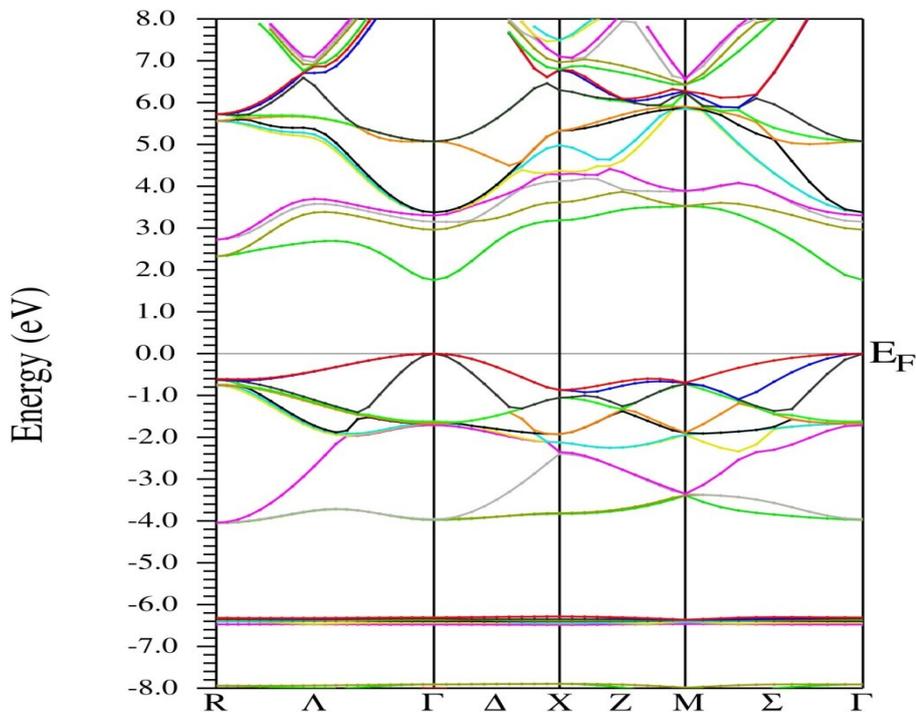


Figure III-12: La structure de bandes du composé $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ en utilisant l'approximation mBJ.

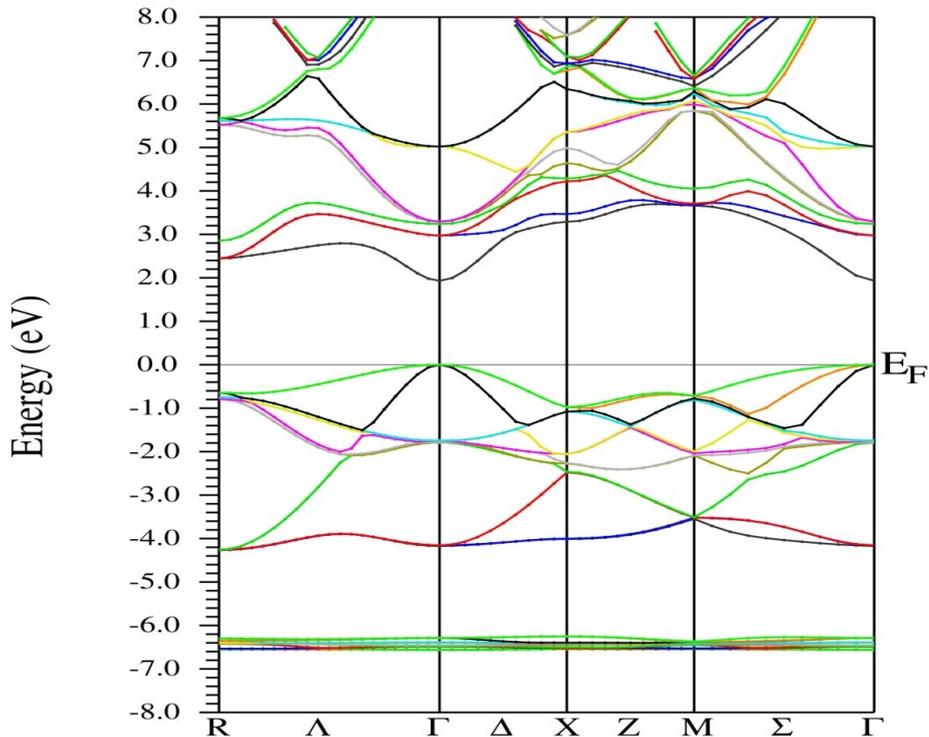


Figure III-13: La structure de bandes du composé $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ en utilisant l'approximation mBJ.

➤ Pour les matériaux ternaire $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$, et $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$; le maximale de la bande de valence et le minimale de la bande de conduction se trouve dans le point de symétrie Γ . C'est pourquoi le gap est direct au point de haute symétrie Γ - Γ dont la valeur est 0.917 eV, 1.008 eV et 1.628 eV respectivement.

➤ Le gap non contraint de l'alliage $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ est donné par :

$$E_{g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te})} = (1 - x)E_{g(\text{CdTe})} + xE_{g(\text{ZnTe})} - bx(1 - x) \quad (\text{III.6})$$

b:coefficient de courbure, qui varie selon la température et selon le calcul effectué.

➤ Les valeurs calculées des énergies de bande interdite ont été ajustées par des fonctions polynômiales quadratiques, où les facteurs de courbures des énergies de bande interdite directe est égale à 0.08224 eV.

➤ Les équations des courbes ajustées sont les suivantes pour $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$:

$$E_{\Gamma-\Gamma} = 0.57051 + 0.55335x + 0.08224x^2 \quad (\text{III.7})$$

$$E_{\Gamma-x} = 2.64423 + 0.2076x + 0.08148x^2 \quad (\text{III.8})$$

➤ Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques sont donnés dans le Tableau (III.6)

Composition	Energie de band interdit				Energie de gap (eV)
	PBE-GGA		GGA-mBJ		
	$E_{\tau-\tau}$	$E_{\tau-x}$	$E_{\tau-\tau}$	$E_{\tau-x}$	
ZnTe	1.04629	2.30522	2.18720	2.96347	1.045
CdTe	0.56940	2.67143	1.56022	3.25424	0.569
Zn _{0,25} Cd _{0,75} Te	0.58317	2.57923	1.62591	3.24696	0.917
Zn _{0,5} Cd _{0,5} Te	0.67844	2.48338	1.75794	3.18451	1.008
Zn _{0,75} Cd _{0,25} Te	0.80715	2.58896	1.93243	3.28825	1.628

Tableau III-6: Les énergies de gap direct et indirect des composés ternaires.

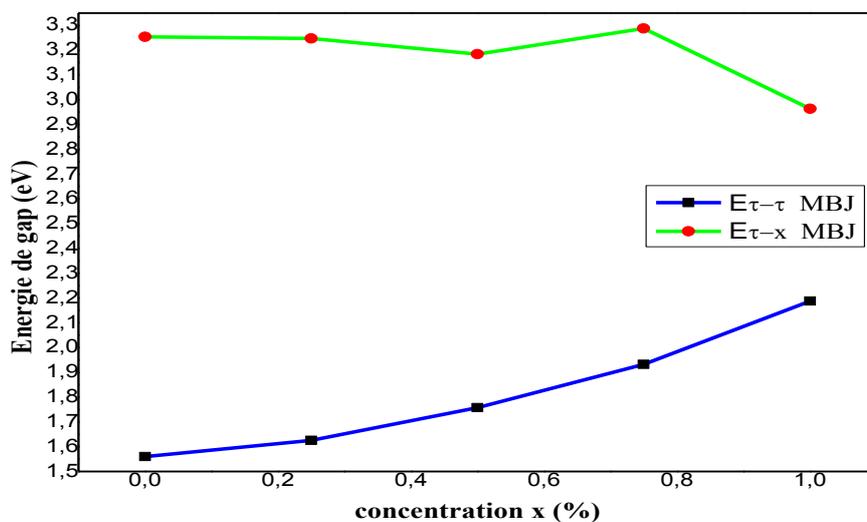


Figure III-14: La variation d'énergie de gap $E_{\tau-\tau}$ et $E_{\tau-x}$ avec mBJ.

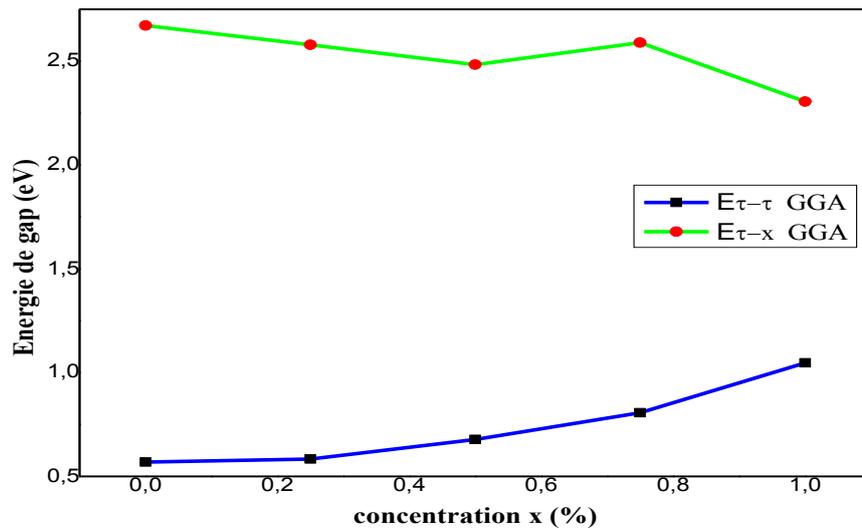


Figure III-15: La variation d'énergie de gap $E_{\tau-\tau}$ et $E_{\tau-x}$ avec GGA.

➤ On remarque à partir des figures précédentes qui montrent la variation des gaps énergétiques direct et indirect calculés à différentes compositions x des alliages ternaires $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$; que les valeurs de E_g en l'approximation GGA sont légèrement inférieures aux valeurs de E_g pour l'approximation mBJ, ce qui suggère que le gap d'énergie de l'alliage $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ augmente par rapport aux concentrations x .

III.4.2 Densité d'états d'énergie (DOS)

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (Density of States) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié [12].

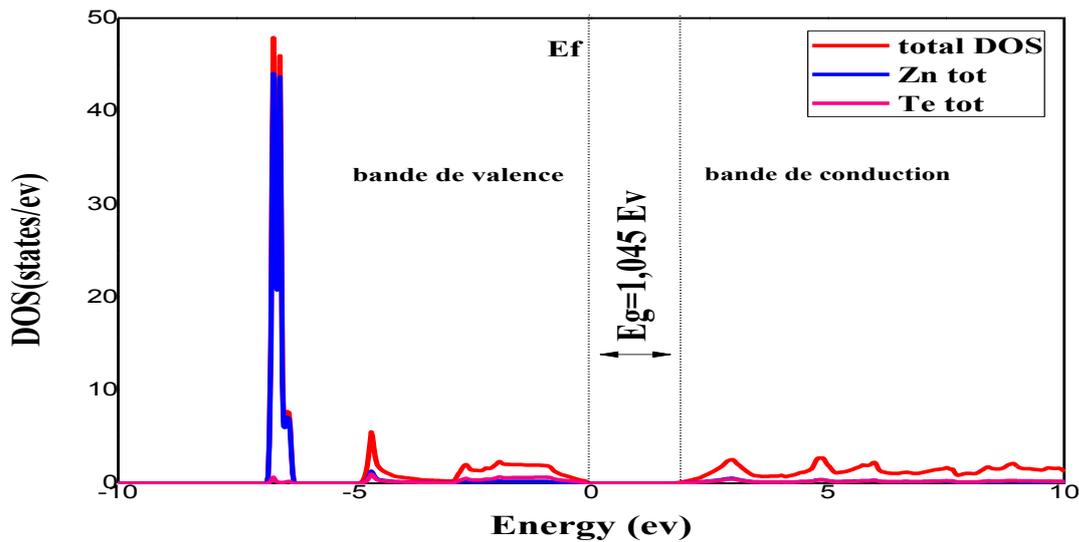


Figure III-16: Densité d'états totale du composé ZnTe.

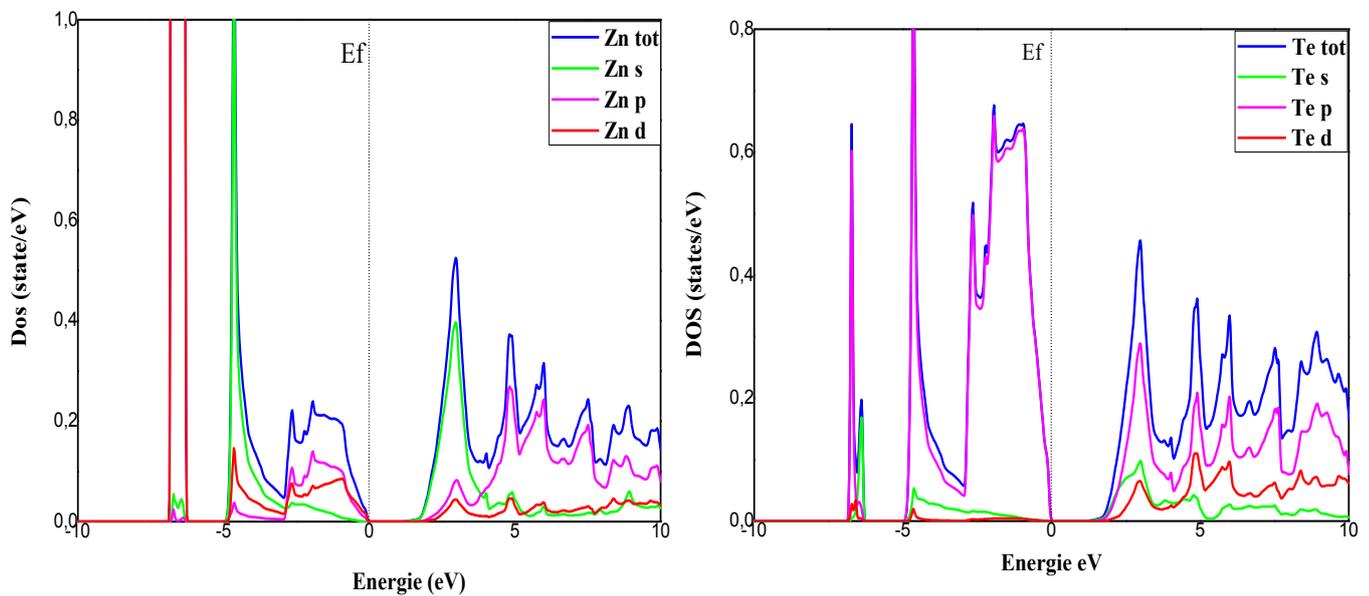


Figure III-17: Densité d'états partielle du composé ZnTe.

➤ Les figures (III-16, III-17) montrent la densité totale et partielle des états des alliages ZnTe. La bande de valence est divisée en deux régions qui sont: la première région des bandes de valence s'étend de -10 eV à -7 eV dérivé de p-Te et d-Zn. Pour la deuxième région est divisé en deux régions de bandes de valence: l'énergie gauche de -5 eV à E_F dérivée d'un mélange p-Te, s-Zn et p-Zn. La région droite à plus haute énergie de -2,58 eV et -2,95 eV est dominée par le p-Te avec une petite contribution de p-Zn.

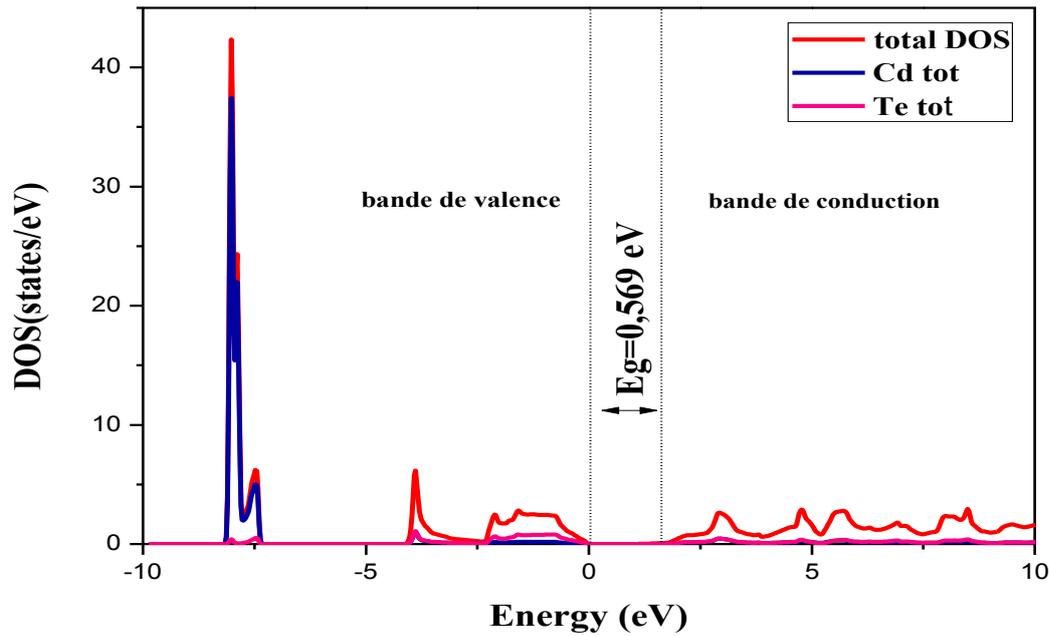


Figure III-18: Densité d'états totale du composé CdTe.

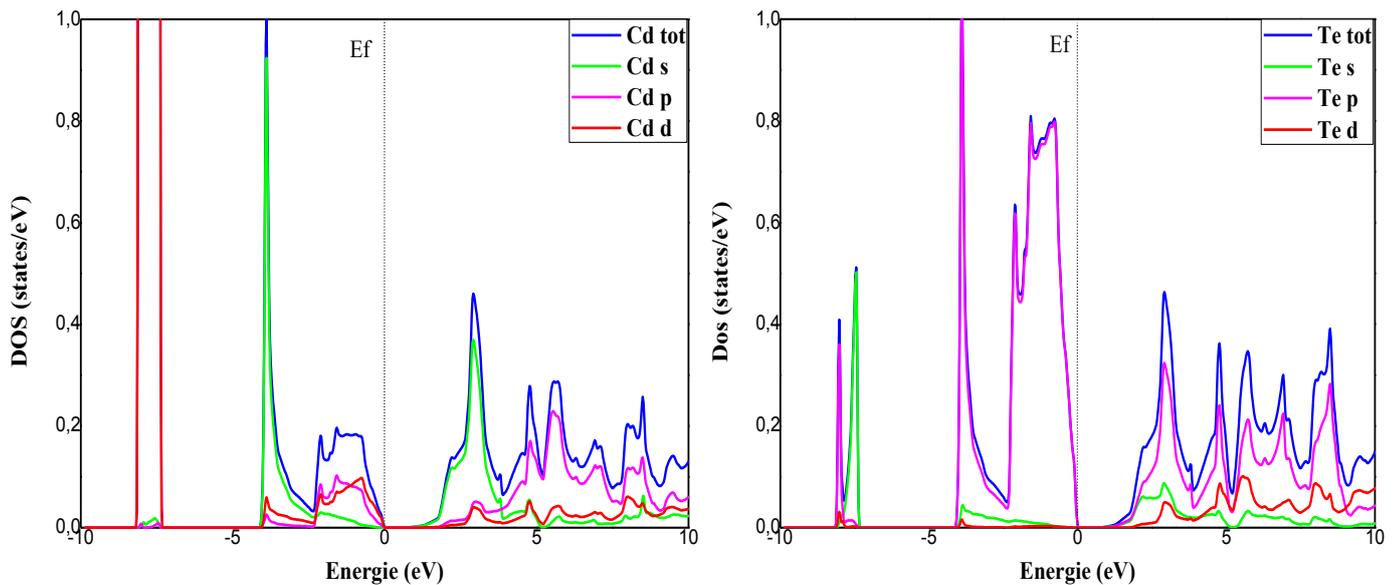


Figure III-19: Densité d'états partielle du composé CdTe.

➤ Pour CdTe: D'après les figures (III-18, III-19) nous remarquons dans la bande valence : la première comprise entre -10 et -7 eV et la deuxième située à -5 eV et E_F , la densité des états d-Cd est dominante dans la première région, tandis que la deuxième est constituée par une hybridation entre les états s-Cd et p-Te. De même, dans la bande de conduction une seule région a été observée et localisée à environ de 2 et 10 eV, elle est constituée principalement des états p-Te.

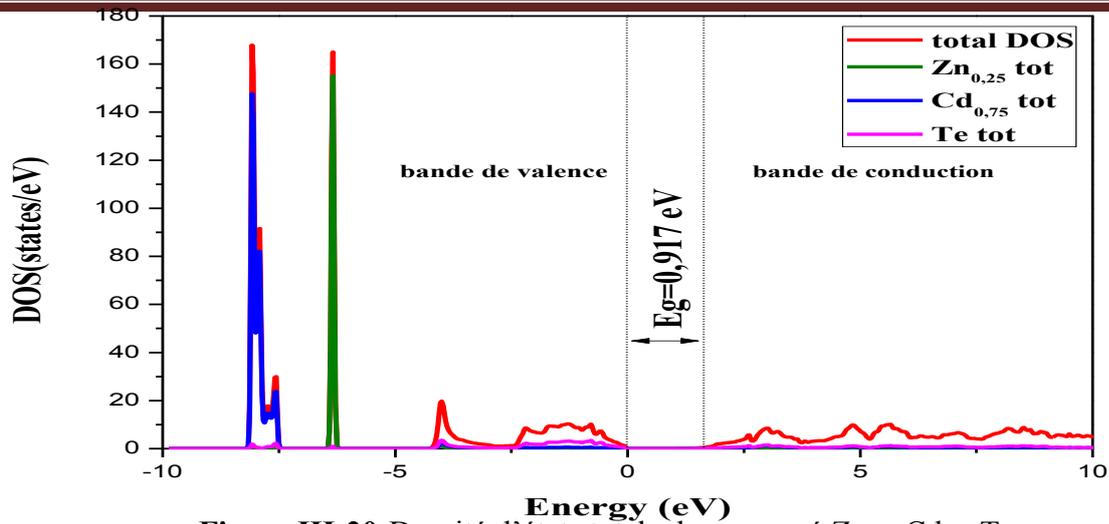


Figure III-20: Densité d'états totale du composé $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$.

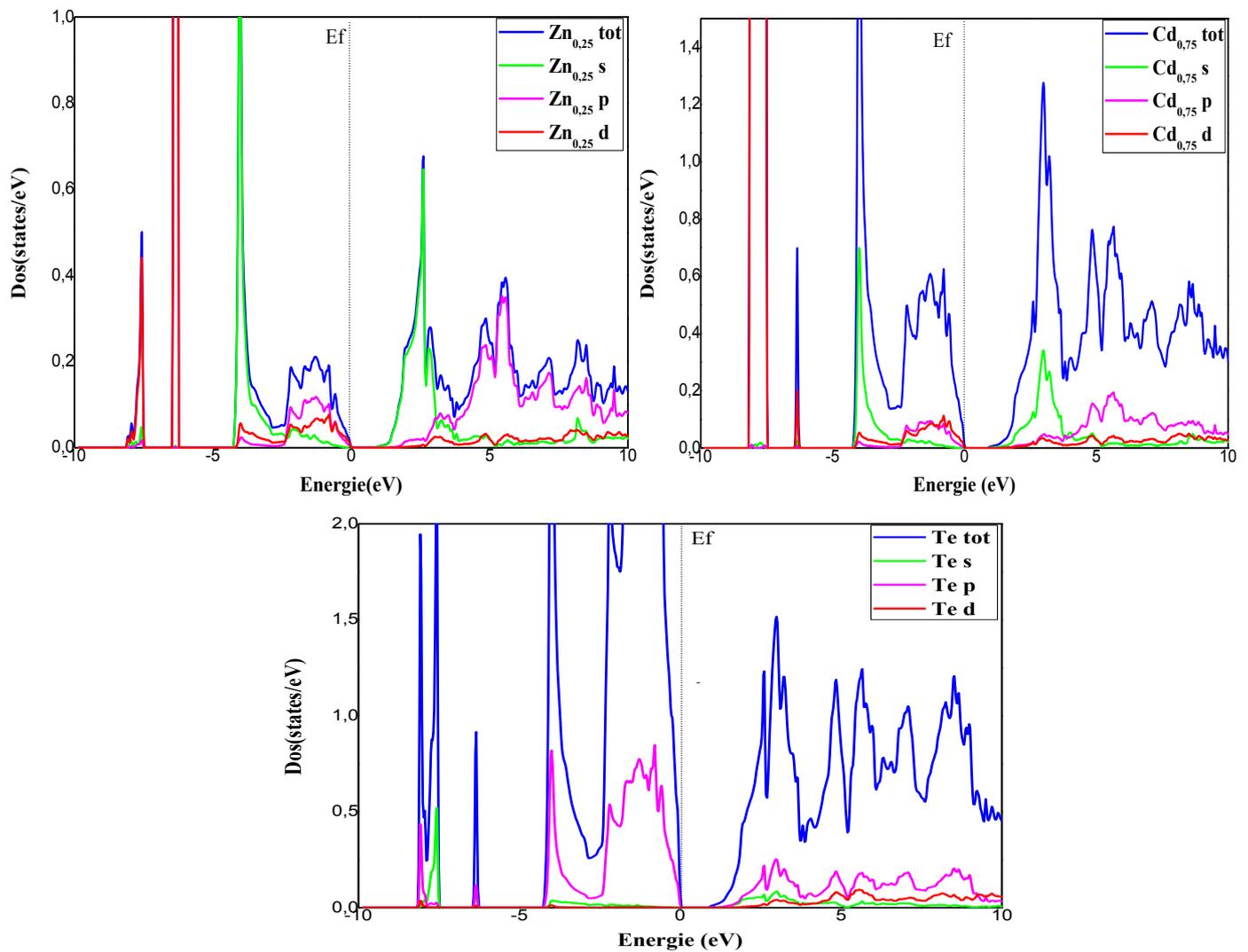


Figure III-21: Densité d'états partielle du composé $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$.

➤ Pour les figures (III-20, III-21) qui présentent le composé $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$: On observe au-dessous du niveau de Fermi trois régions: la première comprise entre -10 et -7 eV et la deuxième comprise entre -7 et -5 eV et la troisième située à -5 eV et E_F , la densité des états d-Cd. est dominante dans la première région, tandis que la deuxième est constituée par les

états d-Zn, ainsi que la troisième région est constituée par les états d-Te. De même, au dessus de niveau de Fermi une seule région à été observée et localisée à environ de 2 et 15 eV, elle est constituée principalement d'un mélange des états p-Te, s-Cd et s-Zn.

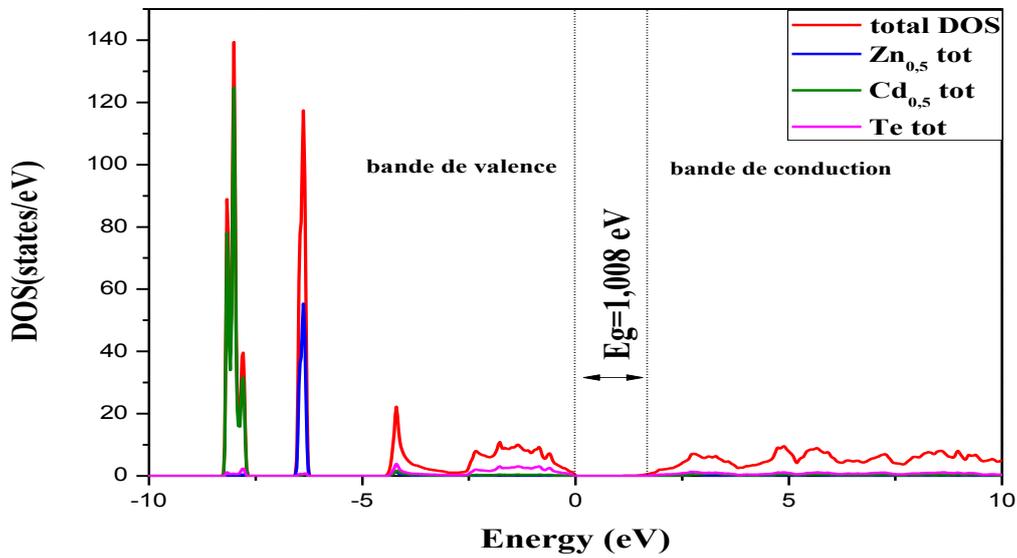


Figure III-22:Densité d'états totale du composé $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$.

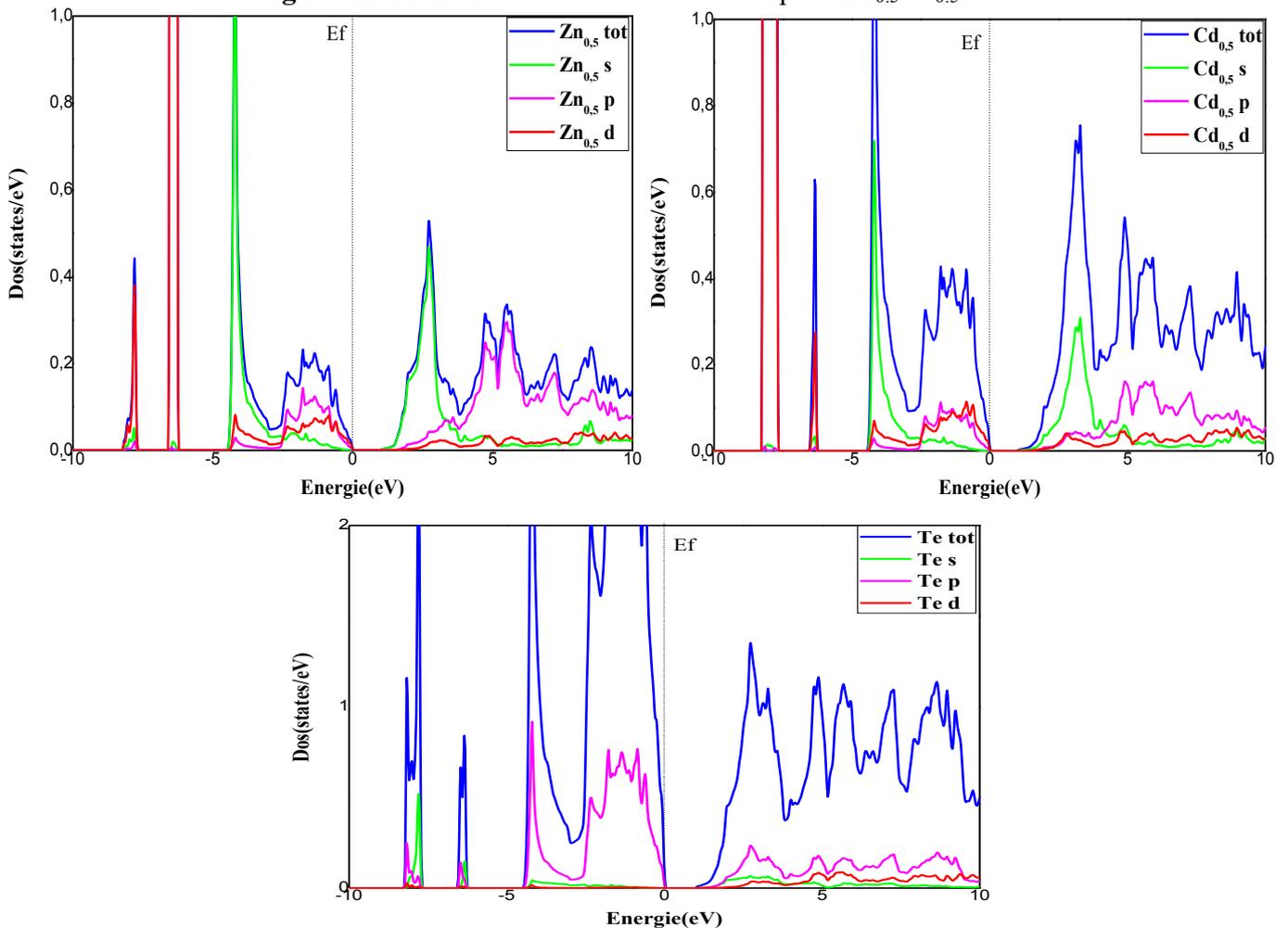


Figure III-23:Densité d'états partielle du composé $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$.

➤ Les figures (III-22, III-23) présentent le DOS total et partiel pour $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$. La bande de valence est divisée en deux régions qui sont: la première région des bandes de valence s'étend de -10 eV à -7 eV dérivée de d-Zn et p-Cd. Pour la deuxième région est divisée en deux régions de bandes de valence: la région gauche à l'énergie de -4,88 eV à -2,75 eV provient de p-Te et une petite contribution d'un mélange s-Zn, s-Cd. La bande de conduction à environ de 2 et 15 eV est dominée par s-Zn, p-Zn, p-Cd et s-Cd et p-Te, d-Te.

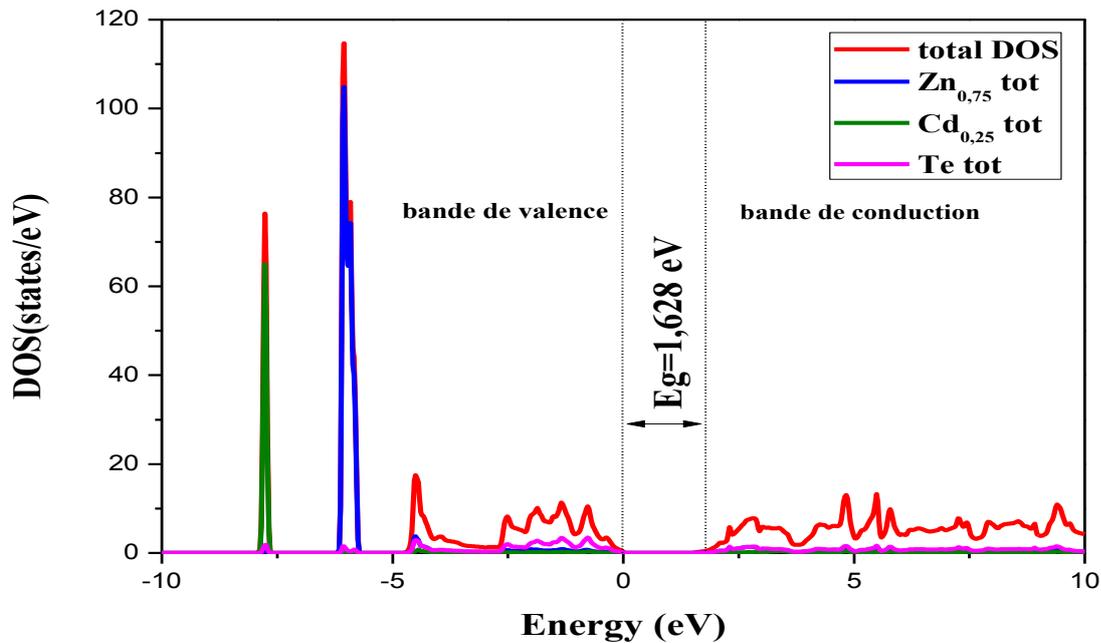
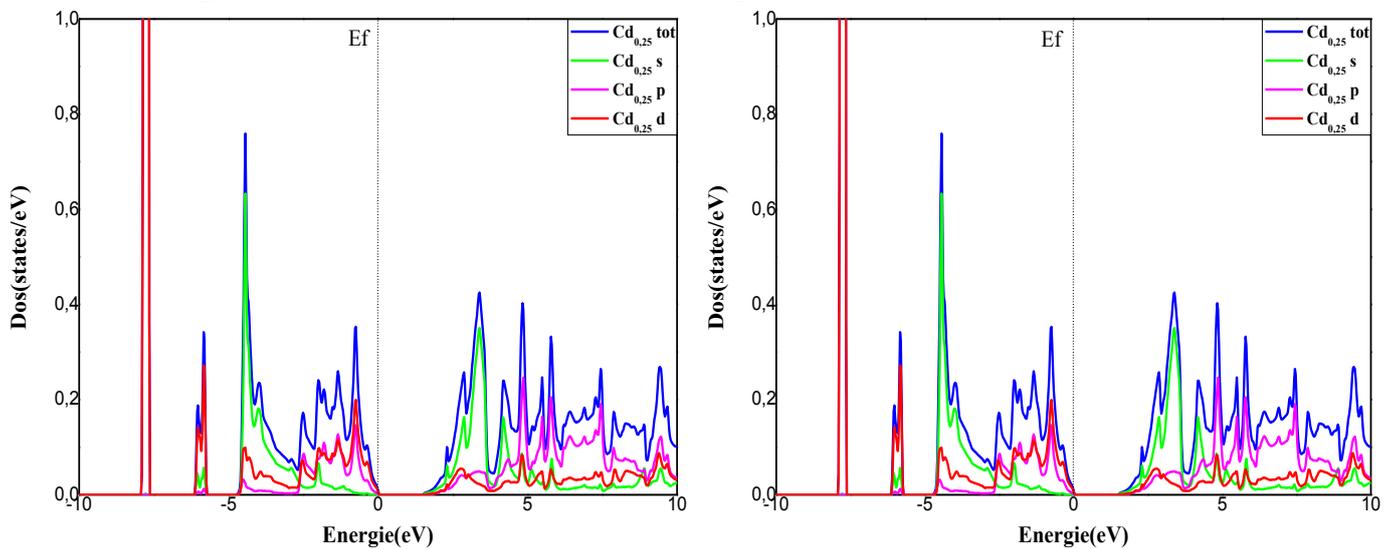


Figure III-24: Densité d'états totale du composé $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ en utilisant mBJ.



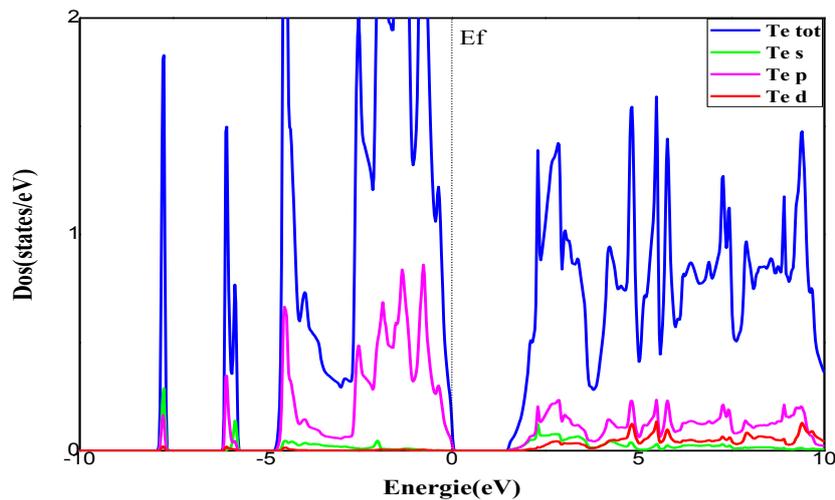


Figure III-25: Densité d'états partielle du composé $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$.

➤ Pour $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$ d'après les figures (III-24, III-25), Nous observons au-dessous du niveau de Fermi trois régions: la première comprise entre -10 et -7 eV et la deuxième comprise entre -7 et -5 eV et la troisième située à -5 eV et E_f , la densité des états d-Cd. est dominante dans la première région, tandis que la deuxième est constituée par les états d-Zn et d-Cd, ainsi que la troisième région est constituée par les états p-Te, s-Zn et s-Cd. De même, au dessus de niveau de Fermi une seule région a été observée et localisée à environ de 2 et 15 eV, elle est constituée principalement des états p-Te, d-Zn et s-Cd.

III.4.3 La Densité de charges électroniques

La connaissance de la densité de charges électroniques revêt un intérêt primordial. Elle nous permet de connaître plusieurs propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la densité de charge, on peut connaître le type de liaisons qui s'établit entre les constituants du matériau, l'origine des propriétés optiques, électroniques et structurales.

Les théoriciens du solide ont consacré leur attention beaucoup plus sur les propriétés électroniques que sur les propriétés structurales. Récemment, avec le développement des moyens de calcul, il y a eu un intérêt pour les propriétés structurales et en particulier les propriétés de liaison des semi-conducteurs et des isolants [13].

A la différence de la structure de bandes qui sont étudiées dans l'espace réciproque, les densités de charge sont traitées dans l'espace direct et peuvent ainsi donner une idée réaliste des distributions de charges électroniques. Ils permettent le calcul, par exemple, de la charge de liaison, qui ne peut être calculée par d'autres méthodes.

Le caractère ionique ou covalent d'un solide est lié à la répartition de la charge entre les constituants. Ces deux caractères sont reliés par la relation suivante :

$$f_c + f_i = 1 \tag{III.9}$$

Dans laquelle :

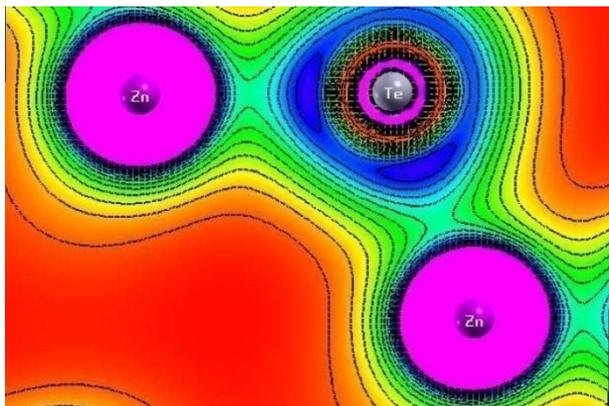
f_c : désigne le facteur de covalonicité.

f_i : est le facteur d'ionicité.

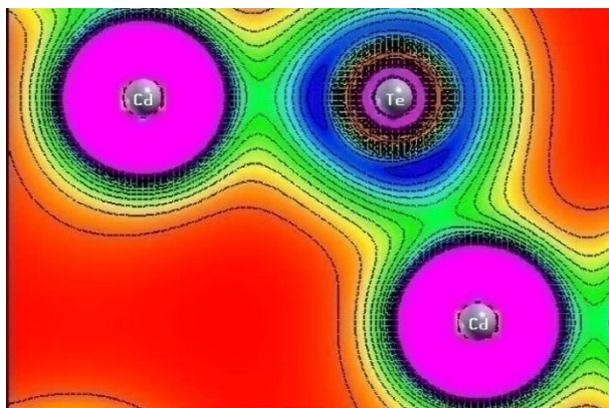
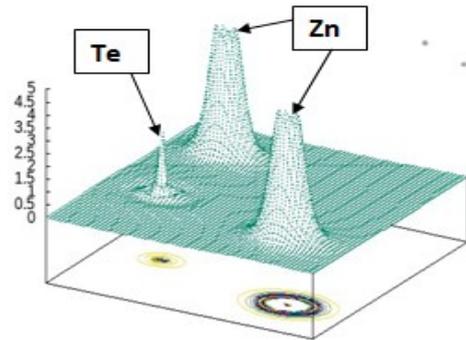
Pauling [14] a défini l'ionicité d'une façon thermochimique.

Le point de vue de Pauling est le suivant : plus la différence d'électronégativité entre les deux constituants dans un composé binaire est élevée, plus la liaison chimique est ionique et plus son énergie de formation est importante. Pauling définit alors l'électronégativité comme étant «le pouvoir d'un atome dans une molécule à attirer les électrons vers lui ».

Cette définition attire l'attention sur la distribution de la densité de charges électroniques centrées autour de chaque atome.



(1)



(2)

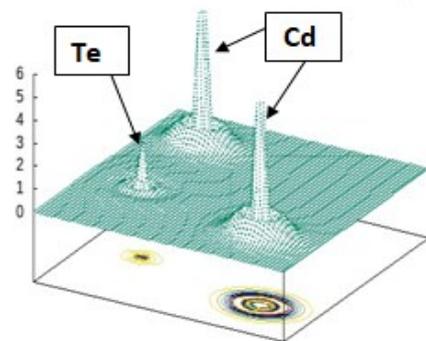
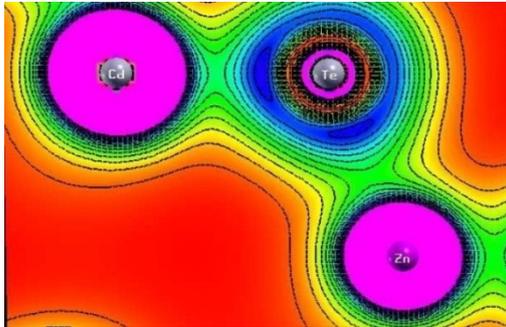
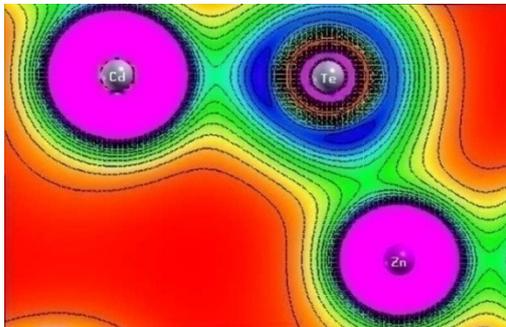
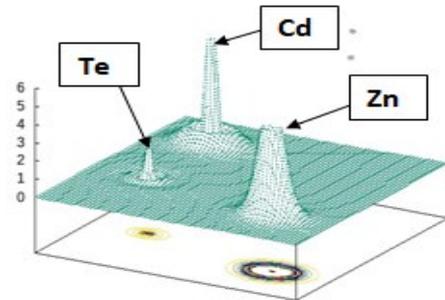


Figure III-26: La Densité de charge Electronique de (1) ZnTe et (2) CdTe

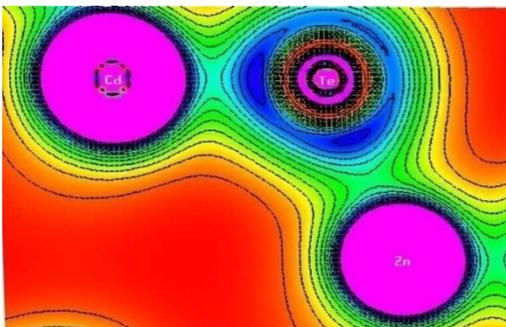
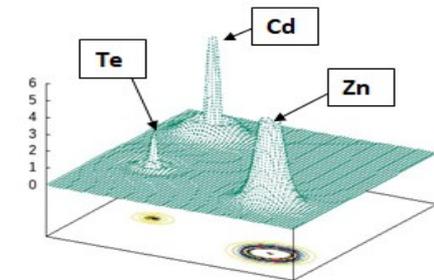
➤ Pour revenir une bonne description pour les liaisons chimiques dans nos matériaux (ZnTe, CdTe) il faut calculer la densité de charge électronique donc cette (figure III-25) représenter la densité de charge par l'approximation GGA-mBJ, on remarque que les binaire ont une liaison apolaire covalente entre les atomes que se partagent des électrons d'une leurs couches externes (Zn-Te, Cd-Te)



(3)



(4)



(5)

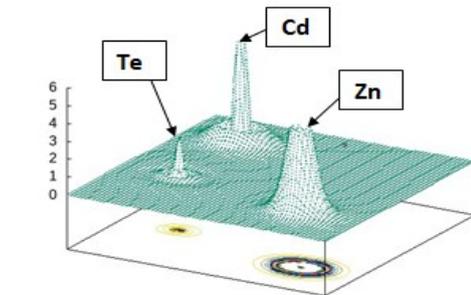


Figure III-27: La Densité de charge électronique (3) $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{Te}$ (4) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$ (5) $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$.

➤ Dans les composants ternaire ($\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$), nous avons découvert le type de liaison par le calcul de la densité de charge électronique.

La figure (III-27) représente la densité de charge par l'approximation GGA-mbj, nous avons montré que les ternaire a une liaison polaire covalente entre les atomes que se partagent des électrons d'une leurs couches externes (Zn-Te, Cd-Te).

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons obtenu les résultats théoriques basés sur les approximations (GGA-PBE, GGA-mBJ) en utilisant le code WIEN2K, et le bon accord que présentent nos calculs avec les résultats calculés par d'autres méthodes, qui permet une bonne prédiction des propriétés physiques des matériaux. Nous avons traité les propriétés structurales : paramètre de maille et le gap énergétique, le calcul des structures de bandes confirme la nature du gap des composés étudiés (direct), et les propriétés électronique DOS (total, partielle), nous ont permis de distinguer les différents modes de contribution des états électronique des matériaux considérés. La densité de charge, nous remarquons que les valeurs calculé par mBJ est très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans la littérature.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. WIEN2K, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien Austria, (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. "In homogeneous Electron Gas». Physical Review, Vol. 136, No. 3 B. pp. B864-B871, (1964).
- [3] O.K. Anderson, Phys. Rev. B42, 3060 (1975).
- [4] J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1980).
- [5] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [7] F. Kadari, A. Abdiche, F. Semari, R. Moussa, T. Seddik, X.T. Wang, R. Khenata, (2019). First-principles study of the structural, electronic and optical properties of the cubic triangular quaternary $Zn_xCd_yHg_{1-x-y}Te$ alloys under hydrostatic pressure. Chinese Journal of Physics, (), S0577907318309821–, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.02.016>
- [8] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, FP-LAPW investigations of $Zn_{1-x}Be_xS$, $Zn_{1-x}Be_xSe$ and $Zn_{1-x}Be_xTe$ ternary alloys, phys. Stat. sol. 243(2006)1296, <https://doi.org/10.1002/pssb.200541481>.
- [9] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Racio, R. Pandey, Theoretical compressibilities of high-pressure ZnTe polymorphs, Phys. Rev. B 68(2003) 195208,, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.195208>.
- [10] N.E. Christensen, O.B. Christensen, Electronic structure of ZnTe and CdTe under pressure, Phys. Rev. B 33(1986) 4739, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.4739>.
- [11] L. Vegard, Zeitschrift Fur Physik, 5, 17 (1921)
- [12] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [13] J. C. Phillips, Science 169, 1035 (1970) ; Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).
- [14] L. Pauling, The nature of chemical bond, Ithaca, New-York (1960).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans cette thèse est consacré au développement des propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire ZnCdTe et leur matériau binaire Le Tellure de zinc (ZnTe) et Le Tellure de Cadmium (CdTe) ainsi que les applications sur les cellules photovoltaïques, tel que les Laser et les diodes électroluminescence (LED).

Notre calcul à été réalisés au moyen de la méthode FP-LAPW (Ondes Planes Augmentés Linière) basée sur la DFT. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par les deux approximations (GGA) et (mBJ). Les calculs ont été effectués dans ce travail avec le logiciel Wien2K.

Nous avons résumé les résultats de l'étude en quelques points :

Pour les deux binaires Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a_0) et les modules des compressibilités et ses dérivés (B_0 et B'), sont calculées en utilisant la méthode (FP-LAPW) avec les deux approches (GGA et mbj) pour la phase zinc blende, les résultats trouvés sont cohérents avec les résultats présentés dans l'expérimental et les autres calculs dans la littérature. On peut voir que les deux approches mbj est sous-estiment, tandis que le paramètres de maille de GGA est surestimé. Ce qui confirme la puissance et la validité des méthodes utilisées.

L'alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$ a été modélisé pour la composition sélectionnée en répétant une super cellule à 8 atomes. Cet alliage a été étudié dans la structure Zinc blende. Pour les trois composantes ternaires $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Te$, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Te$ et $Zn_{0.75}Cd_{0.25}Te$, les paramètres des réseaux a_0 et le module de compressibilité B_0 à l'équilibre obtenus par GGA sont sous-estimés par rapport à la valeur calculée par l'approximation mbj.

Lors de l'étude des propriétés électroniques, les valeurs des gaps d'énergie calculées par les deux approches (GGA et mbj) et pour les deux binaires ZnTe et CdTe ont un gap énergétique direct au point de haute symétrie Γ dont la valeur 1.045 eV et 0.569 eV respectivement qui correspondent directement à la transition. Il est classé comme semi-conducteur entre la valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction. Par conséquent l'alliage ternaire ZnCdTe à un gap direct dont la valeur (0.917-1.628 eV), ce qui définit l'importance de ces matériaux dans la technologie optoélectronique.

Après notre calcul de la densité de charge électronique, on remarque que les composant binaire et ternaire ont une liaison covalente entre les atomes que se partagent des électrons d'une leurs couches externes (Zn-Te, Cd-Te).

Conclusion Générale

Cette étude des premiers principes fait partie d'un vaste effort théorique visant à étudier les diverses propriétés physiques et électroniques de l'alliage ternaire ZnCdTe et de ses composés binaires ZnTe et CdTe, ainsi que les futures données expérimentales et théoriques.

Résumé

Notre travail consiste à l'étude des propriétés structurales, électronique des matériaux semi-conducteurs **II-VI** pour les alliages binaires : **ZnTe**, **CdTe** et ternaire : **Zn_xCd_{1-x}Te** dans la phase zinc-blende; en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linière (**FP-LAPW**) implémentée par le code **Wien2k** dans le cadre de la Densité fonctionnelle Théorie (**DFT**); Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé **GGA** et l'approximation du gradient généralisé modified Becke-Johnson **GGA-mBJ**.

Nous avons traité les propriétés structurales: paramètre de maille et le gap énergétique, et les propriétés électronique **DOS** (total, partielle) et la densité de charge. Les résultats de notre étude montrent une dépendance non linéaire de la composition sur la constante de réseau, le module compressibilité et la bande interdite pour les composés binaire et ternaire, les valeurs calculées par **mBJ** sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : FP-LAPW, DFT, semi-conducteurs **II-VI**, les alliages ternaires **Zn_xCd_{1-x}Te**, GGA-mBJ, DOS.

Abstract

Our work consists in the study of the structural, electronic properties of **II-VI** semiconductor materials for binary alloys: **ZnTe**, **CdTe** and ternary: **Zn_xCd_{1-x}Te** in the zinc-blende phase; using the augmented plane wave method (**FP-LAPW**) implemented by the Wien2k code as part of the Functional Density Theory (**DFT**); We used the generalized gradient approximation **GGA** and the generalized gradient approximation modified Becke-Johnson **GGA-mBJ**.

We have treated the structural properties: lattice parameter and the energy gap, and the DOS electronic properties (total, partial) and the charge density. The results of our study show a nonlinear dependence of the composition on the lattice constant, the compressibility modulus and the band gap for binary and ternary compounds, the values calculated by mBJ are in very good agreement with the experimental results.

Keywords: FP-LAPW, DFT, semi-conductors **II-VI**, ternary alloys **Zn_xCd_{1-x}Te**, Becke-Johnson GGA-mBJ, DOS.

ملخص

يحتوي عملنا على دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية لمواد أشباه الموصلات **II-VI** للسبائك الثنائية: **ZnTe** و **CdTe** و الثلاثي: **Zn_xCd_{1-x}Te** في طور خلط الزنك؛ باستخدام طريقة موجات المستوى المعززة (**FP-LAPW**) التي تنفذها الشفرة Wien2k كجزء من نظرية الكثافة الوظيفية (**DFT**)؛ استخدمنا تقريب التدرج المعمم **GGA** والتقريب التدرجي المعمم المعدل **GGA-mBJ**.

لقد عالجتنا الخصائص الهيكلية: معامل لشبكة و فجوة الطاقة، و خصائص **DOS** الإلكترونية (الكليّة و الجزئية) و كثافة الشحنة. تظهر نتائج دراستنا اعتمادًا غير خطي للتكوين على ثابت الشبكة، و معاملا لانضغاط و فجوة النطاق للمركبات الثنائية و الثلاثية، و القيم المحسوبة بواسطة **mBJ** تتوافق جيدًا مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: FP-LAPW, DFT, أشباه الموصلات **II-V**, سبائك ثلاثية **Zn_xCd_{1-x}Te** التدرجي المعمم المعدل **DOS**, **GGA-mBJ**