



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

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du Diplôme de Master Académique

Filière : Electronique

Spécialité : Instrumentation

Présenté par : Mecieb Djihane

Adjou Amel

THEME

**Etude ab-initio des propriétés structurales et
électroniques d'un alliage ternaire $Cd_xHg_{1-x}Te$**

Soutenu le 12/06/2023 devant le jury composé de :

Mr. Haid slimane	M.C.A.	Président	Univ-Tissemsilt
Mme Chebbah Kheira	M.C.B.	Encadreur	Univ-Tissemsilt
Mme. Besahraoui Fatiha	M.C.A.	Co-Encadreur	Univ-Tissemsilt
Mr. Chaker Yassine	M.C.A.	Examineur	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2022/2023



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 :

❖ Nous tiens à exprimer ma grande gratitude envers mon encadrant **Mme. CHEBBAH Kheira (MCB)** pour son orientation, ses précieux conseils, son aide, sa compréhension, sa disponibilité et sa gentillesse et nous remercions aussi notre Co-encadrant **Mme. BSAHRAOUI Fatima (MCA)** pour leur disponibilité.

❖ Nous remercions également les membres de jury **Mr. HAID Slimane (MCA)** et **Mr. CHAKER Yassine (MCA)** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

❖ Sans oublier ceux qui contribué à la réalisation de nos travaux et nous ont soutenus **Mme. KADARI Fatima** et **Mr. HAMDY Khaled**

❖ 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.

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



Dédicaces

Avant tout, Elhamdou li « ALLAH » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail aux être les plus chers de ma vie :

❖ *Ames très chers parents qui m'ont beaucoup aidé et soutenu tout au long de mes études.*

❖ *A mon ange et ma unique sœur **Ines***

❖ *A mes frères **Abdel-Raouf** et **Salim Abdel-Allah***

❖ *A ma chère amie **Assmaa***

❖ *A ma deuxième famille **Samira, ChahraZed, Amina, Ferial, Wafaa, Kawthar,***

merci pour votre soutien moral

❖ *A toute famille **Mecieb** et famille **Boudjadi***

❖ *Sans oublier mon binôme **Amel** pour soutien*

❖ *À mes collègues de la promotion **Master 2 instrumentation 2022/2023***

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

❖ *Toutes les personnes pour leurs aides et leurs soutient dans les moments difficiles.*

Djihane Mecieb



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

- ❖ *A la source de mes efforts ma vie et mon bonheur ; **maman** que j'adore.*
- ❖ *A L'homme de ma vie, 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.***
- ❖ *à mes chers frères **Mohamed et Abd El Kader**, et mes chères sœurs **Ikram, Rania et IKhlas***
- ❖ *A toute la famille «**Adjou**» et la famille «**Mohamed cherif**»*
- ❖ *A ma binôme ***Djihane****
- ❖ *A mes belles sœurs : **Sonia et Hanane***
- ❖ *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.*

Amel Adjou

Sommaire

INTRODUCTION GENERAL

CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LES SEMICONDUCTEURS II-VI

Introduction.....	4
1 Semiconducteurs II-VI.....	4
1.1 Alliage semiconducteurs II-VI.....	5
2 Propriétés des semiconducteurs II-VI.....	7
2.1 Propriétés structurales.....	7
2.1.1 Structure Zinc blende	7
2.1.2 Structure Wurtzite.....	8
2.1.3 Structure Rochsalt (NaCl).....	9
2.2 Propriétés électroniques.....	9
2.2.1 Zone de Brillouin.....	9
2.2.2 Structure de bandes d'énergie	10
2.2.3 Notion de gap direct et indirect	12
2.2.4 Densité d'états électroniques.....	13
3 Applications des semiconducteurs II-VI.....	13
Conclusion	14

CHAPITRE II : THÉORIE DE FONCTIONNELLE DE DENSITÉ (DFT)

Introduction.....	16
1 Équation de Schrödinger.....	16
2 Approximation de Born- Oppenheimer	17
3 Approximation de Hartree	18
4 Approximation de Hartree-Fock	18
5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	20
6 Approche de Kohn et Sham	21
7 Approximation de la Densité Locale (LDA)	21
8 Approximation du Gradient Généralisé(GGA).....	22
9 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (LAPW)	23

9.1	Principe de la méthode LAPW	24
9.2	Énergies de linéarisation (El)	25
9.3	Détermination des fonctions de base	25
9.3.1	Fonctions radiales non relativistes.....	26
9.3.2	Fonctions radiales relativistes.....	27
9.3.3	Détermination des coefficients Al met Blm	29
10	Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	29
11	Développement en orbitales locales.....	31
11.1	Méthode LAPW+LO	31
11.2	Méthode APW+LO.....	32
12	Concept de la méthode FP-LAPW	33
13	Code de calcul Wien2k	33
	Conclusion	35

CHAPITRE III: Résultats et discussions

	Introduction.....	38
1	Détails de calcul.....	38
2	Etude des propriétés matériaux semi-conducteurs II-VI	40
2.1	Propriétés structurales.....	40
2.2	Propriétés électroniques.....	45
2.2.1	Structure de bandes.....	45
2.2.2	Densité d'états	49
2.2.3	Densité de charge électronique.....	56
	Conclusion	59

CONCLUSION GENERAL

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.....5

Chapitre III

Tableau III.1: Les rayons muffin-tin RMT et le nombre des points K spéciaux utilisée.....38

Tableau III.2: Les positions atomiques pour l'alliage binaire.....39

Tableau III.3: Les positions atomiques pour l'alliage ternaire.....39

Tableau III.4: Configurations électroniques.....39

Tableau III.5: Paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivé B' pour les composés binaire **CdTe** et **HgTe**.....41

Tableau III.6: Paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivé B' pour les composés ternaire **Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te** et **Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te** et **Cd_{0.75}Hg_{0.25}Te**.....42

Tableau III.7: Le paramètre de réseau a(A0) en fonction des concentrations x de l'alliage ternaire **Cd_xHg_{1-x}Te**.....44

Tableau III.8: Les valeurs de la compressibilité B (Gpa) et les concentrations x de l'alliage ternaire **Cd_xHg_{1-x}Te**.....44

Tableau III.9: Les énergies de gap direct et indirect des composants binaires (**CdTe**, **HgTe**) et ternaires (**Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te**, **Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te**, **Cd_{0.75}Hg_{0.25}Te**).....48

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Tableau périodique.....	5
Figure I.2 : Structure cubique Zinc-blende.....	8
Figure I.3: Structure Wurtzite.....	8
Figure I.4: Structure Rocksalt.....	9
Figure I.5: Zones de Brillouin des deux structures :(a) Wurtzite et (b) Zinc blende.....	10
Figure I.6: Zone de Brillouin pour une structure zinc-blende.....	10
Figure I.7: Schéma de bande au centre de la zone de Brillouin.....	12
Figure I.8: Structure des bandes d'énergie : gap direct et gap indirect.....	12
Figure I.9: Les cellules photovoltaïques.....	13
Figure I.10: Laser.....	14

Chapitre II

Figure II.1: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	23
Figure II.2: Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle.....	30
Figure II.3: Organigramme des programmes du code WIEN2K.....	35

Chapitre III

Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages binaires.....	42
Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaire.....	43
Figure III.3: La variation de la compressibilité B en fonction des concentrations x de l'alliage ternaire $Cd_xHg_{1-x}Te$	45
Figure III.4: La structure de bande du compose binaire en utilisant l'approximation mbj...	46
Figure III.5: La structure de bande du compose ternaire en utilisant l'approximation mbj.....	47

Figure III.6: La variation d'énergie de gap $E_{\Gamma-\Gamma}$ et $E_{\Gamma-X}$ avec GGA et mbj.....	48
Figure III.7: Densité d'états totale du composé CdTe.....	49
Figure III.8: Densité d'états partielle du composé CdTe.....	50
Figure III.9: Densité d'états totale du composé HgTe.....	50
Figure III.10: Densité d'états partielle du composé HgTe.....	51
Figure III.11: Densité d'états totale du composé $Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te$	51
Figure III.12: Densité d'états partielle du composé $Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te$	52
Figure III.13: Densité d'états totale du composé $Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te$	53
Figure III.14: Densité d'états partielle du composé $Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te$	54
Figure III. 15: Densité d'états totale du composé $Cd_{0.75}Hg_{0.25}Te$	54
Figure III.16: Densité d'états partielle du composé $Cd_{0.75}Hg_{0.25}Te$	55
Figure III.17: Densité de charge électronique de CdTe (1) et HgTe (2)	57
Figure III.18: Densité de charge électronique de $Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te$ (3) $Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (4) $Cd_{0.75}Hg_{0.25}Te$ (5)	58

Introduction Générale

Introduction Générale

La science des matériaux permet de étudier les relations qui existent entre leurs structures et leurs propriétés. Cette science a pour but la compréhension de certains aspects du comportement des solides (propriétés structurales, électroniques,...) à l'échelle macroscopique à partir de modèles microscopiques.

Le développement technologique n'aura pas eu lieu sans excellente connaissance des différents matériaux et leurs propriétés physiques. Les matériaux formés des éléments des groupes II et VI constituent une nouvelle classe des matériaux caractérisées par des propriétés spécifiques qui leurs rendent très utiles pour des applications technologiques. Par exemple, des semi-conducteurs binaires comme tellure de cadmium (CdTe), tellure de mercure (HgTe), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications électroniques. Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne. Une recherche très active, vue le développement très rapide de l'électronique portable, est donc menée aujourd'hui pour améliorer des composés qui offrent l'avantage d'adapter et ajuster les différents paramètres et caractéristiques, en variant la composition à fin d'obtenir des nouveaux matériaux améliorés en qualité et ayant les propriétés physiques souhaitées selon l'application [1]. Dans cette étude nous comptons étudier les différentes propriétés de ces matériaux en utilisant des simulations ab-initio qui avec la montée en puissance des ressources informatiques a permis d'étudier la prédiction des nouveaux matériaux et nous avons faire la comparaison de notre étude par des recherches expérimentales et théoriques qui confirme nos résultats. Pour comprendre les différentes propriétés des semi-conducteurs, en général il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calcul qui peuvent être subdivisées en trois groupes. - Les méthodes empiriques, utilisant la donnée expérimentale pour trouver les valeurs des paramètres [2]. - Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement [3].

Les méthodes ab-initio (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger [4].

L'amélioration la plus importante qui a été élaborée dans les approches du premier principe, a été le récent développement de la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées (FP-LAPW) [5]. Cette méthode est parmi l'une des méthodes les plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides et ceci en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6]. Les simulations numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment en sciences des matériaux. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, elles peuvent seconder ou même se substituer aux expériences. L'approche ab-initio ou du premier principe, qui ne requiert pas à priori la connaissance expérimentale du système considéré, permet d'étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement accessibles à l'expérience et même prévoir des nouveaux matériaux. D'autre part, la combinaison des calculs ab initio et des expériences ouvre des nouvelles perspectives en constituant une nouvelle voie de recherche. Ainsi les calculs peuvent aider à l'interprétation des données dont la qualité est altérée par les conditions expérimentales ou lorsque les techniques sont limitées à cause de l'environnement en conditions extrêmes. Le présent travail de ce manuscrit, est développé autour des problématiques qui constituent une poursuite des travaux récents. Ces problématiques se résument essentiellement dans la détermination des différentes propriétés (structurales, électroniques,...) des alliages à base de tellure. Notre travail est donc subdivisé en trois chapitres, le premier est généralités sur les matériaux étudiés (les éléments II-VI), alors que le deuxième chapitre est consacrée aux méthodes théoriques dans les quelles notre travail a été effectué. Les fondements de la DFT sont exposés, ainsi que les détails de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et le code de calcul Wien2k basé sur ces théories.

Et dans le troisième chapitre : traite les résultats obtenu après le calcul par les approximations (GGA-PBE, GGA-mbj), et les propriétés physiques : structurales et électroniques des binaires (CdTe, HgTe) et leur alliage ternaire ($\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$).

Références

- [1] F. El Haj Hassan and H. Akbarzadeh. "First-principles investigation of $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$ and $\text{BP}_x\text{As}_{1-x}$ ternary alloys." *Materials Science and Engineering: B* 121.1:170-177(2005).
- [2] M. L. Cohen and T. K. Bergstrasser , *Phys. Rev.* 141. 789. (1966).
- [3] R. J. Elliott, J. A. Krumhansl and P. L. Leath, *Rev. Mod. Phys* 46, 465 (1974).
- [4] K. Parlinski, Y. Kawazoe and Y. Waseda, *J. Chem. Phys* 114, 2395 (2001).
- [5] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Solid state calculations using WIEN2K*, *Mater.Sci.*28, 266 (2003).
- [6] S. Grimme and M. Waletzke, A combination of Kohn–Sham density functional theory andmultireference configuration interaction methods. *The Journal of chemical physics*, 111(13), 5645-5655. (1999).

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs

II-VI

Introduction

Les matériaux peuvent être classés en trois groupes : les conducteurs, les semi-conducteurs, les isolants. Dans ce chapitre notre étude a porté sur les matériaux semi-conducteurs des familles Cadmium (CdTe), du Mercure (HgTe), et nous proposons de faire des rappels bibliographiques sur les propriétés physiques : (structurales, électroniques) des semi-conducteurs, et nous aborderons plus en détail les composés semi-conducteurs II-VI (Cd, Hg, Te).

1 Semi-conducteur II-VI

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les composés d'éléments des colonnes sont des semi-conducteurs permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1 eV. Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photos détectrices dans UV, le visible ou dans l'infrarouge [1].

Les semi-conducteurs II-VI sont formés par la liaison d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI du tableau périodique de Mendeleïev.

Comme le montre la Figure (I-1) et le Tableau (I-1) :

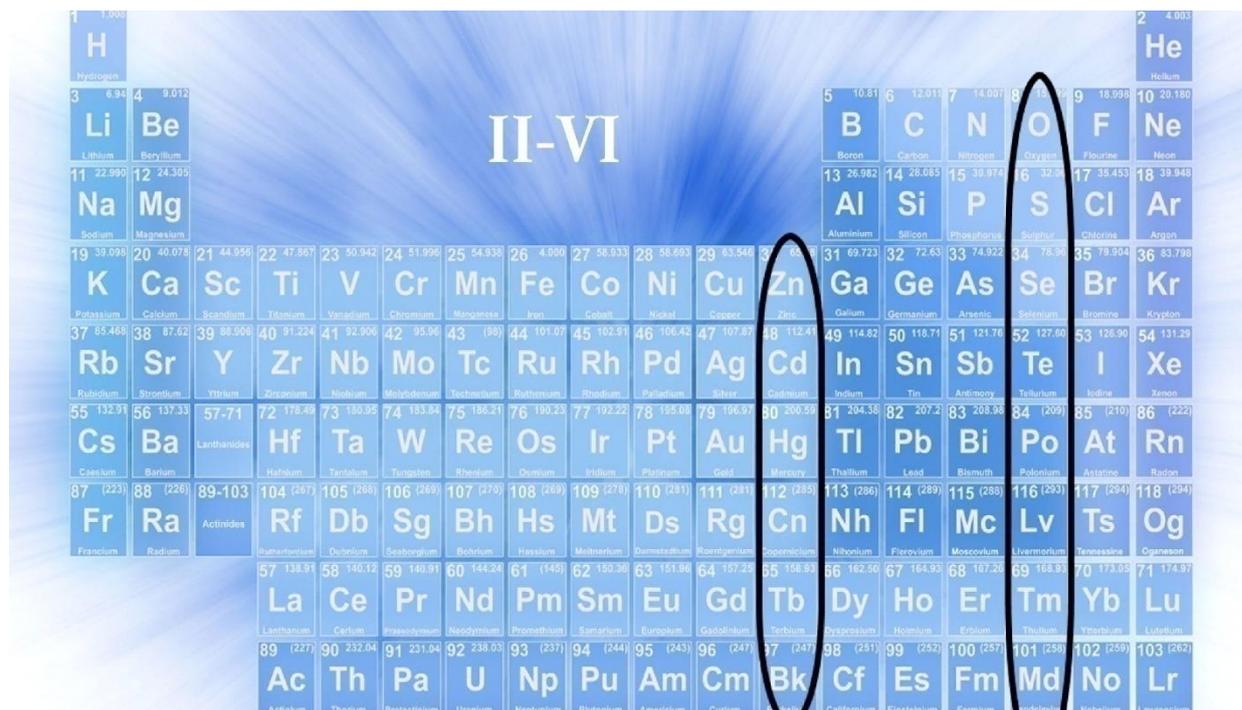


Figure I-1: Tableau périodique.

I-A	I-B	II-A	II-B	III-B	IV-B	V-B	IV-B
Li ³	Cu ²⁹	Be ⁴	Zn ³⁰	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
Na ¹¹	Ag ⁴⁷	Mg ¹²	Cd ⁴⁸	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶
	Au ⁷⁹	Ca ²⁰	Hg ⁸⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴
				In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
				Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴

Tableau I-1: Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude [1].

1.1 Alliage des semi-conducteurs II-VI

1.1.1 Définition des alliages

Un alliage est un assemblage des atomes différents, qui conduit à une solution solide, on peut obtenir des alliages, en créant un défaut ponctuel, par l'incorporation d'un ou plusieurs atomes étrangers dans un cristal natif. Cette procédure se fait par deux mécanismes différents, ce qui engendre deux types d'alliages :

- Les alliages d'insertion
- Les alliages de substitution

Lorsque les impuretés d'additions s'entraînent entre les atomes de l'élément majoritaire, en occupant des sites interstitiels dans le cristal, il en résulte alors un alliage d'insertion, par ailleurs, lorsque les atomes de l'élément majoritaire sont remplacés par les impuretés, il s'agit d'un alliage de substitution, ce qui est bien le cas étudié généralement pour les matériaux formés par les éléments de la colonne II-VI du tableau périodique.

1.1.2 Types des alliages

❖ Alliages binaires

Ceux sont des composés formés par la substitution volontaire des éléments d'un cristal natif B par un ou plusieurs atomes A, ce qui conduit à un système binaire avec un taux de substitution bien contrôlable en composition x, on note :

- A_xB_{1-x}

❖ Alliages ternaires

Il existe d'autres types d'alliages plus complexes ceux sont les alliages ternaires, ces alliages sont formés à travers l'association de deux éléments binaires AB et AC, la notation de cet alliage sera :

- A_xB_{1-x}
- AB_xC_{1-x} Cependant, il existe encore un type plus complexe

❖ Alliages quaternaires

Il s'agit des alliages quaternaires formés par l'association de quatre éléments chimiques, ces alliages sont distingués à leur tour par deux catégories différentes.

Les alliages formés par trois composés binaires, dites quaternaires triangulaires :

- $AB_xC_yD_{1-x-y}$
- $A_xB_yC_{1-x-y}D$

D'autre part les alliages formés par quatre composés binaires, dites quaternaires quadratiques :

- $A_xB_yC_{1-x}D_{1-y}$

Les alliages quaternaires sont caractérisés par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y , ce qui présente l'avantage de contrôler la composition afin de concevoir des composés avec des propriétés physique désirées [1].

2 Propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI

2.1 Propriétés structurales

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir des structures cristallines de deux types : la structure cubique du type Sphalérite et la structure hexagonale du type Wurtzite, qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Dans ces composés on peut assister, sous certaines conditions, à des transitions d'une structure à l'autre ou bien à la coexistence des deux structures [2].

2.1.1 Structure Zinc-blende

C'est une structure cubique qui comporte deux réseaux cubiques à faces centrées décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube, donc la structure Zinc-blende du groupe II-VI est obtenue en remplaçant les deux atomes identiques dans la maille unitaire d'une structure diamant par deux atomes différents, l'un appartenant au groupe II et l'autre au groupe VI [3] ; comme indiqué dans la Figure (I-2).

Ces atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes: Quatre atomes du groupe II dans les positions: $(0, 0, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$. Quatre atomes du groupe VI dans les positions: $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$; $(3/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$.

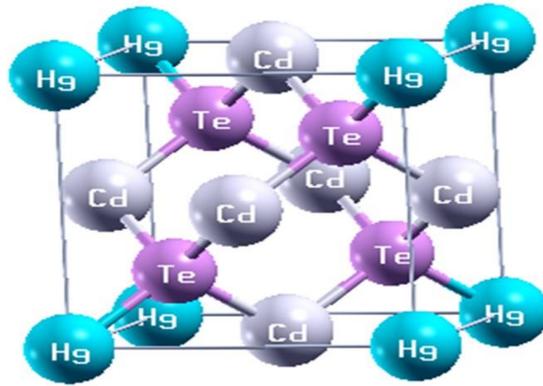


Figure I-1 : Structure cubique Zinc-blende.

2.1.2 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 [4].

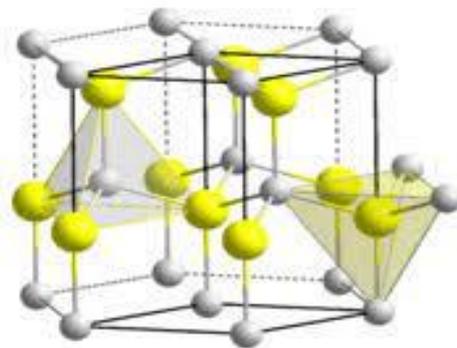


Figure I-3: Structure Wurtzite [4].

2.1.3 Structure Rocksalt (NaCl)

La phase B1 La structure rocksalt (NaCl) est représentée par deux réseaux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre de moitié de l'arête du cube ($a/2$). Son groupe d'espace est le $Fm\bar{3}m$ de numéro 225. Le réseau de bravais de cette structure est cubique à faces centrés (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube, Le volume d'équilibre V_0 est pris égal à $a^3/4$ On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, Les positions des atomes dans la cellule unité seront donc $(0, 0, 0)$ pour l'élément V et $O (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour les atomes de l'élément III [5].

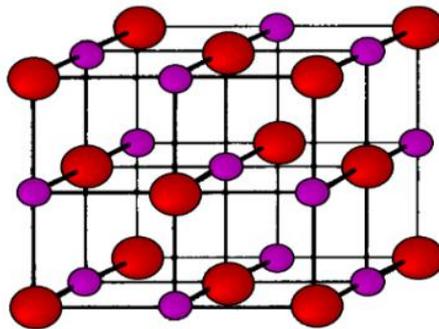


Figure I-4: Structure Rocksalt.

2.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin [6].

2.2.1 Zone de Brillouin

En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [7]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz qui représente la première zone de Brillouin [8]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un Figure (I-5), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec

les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [9].

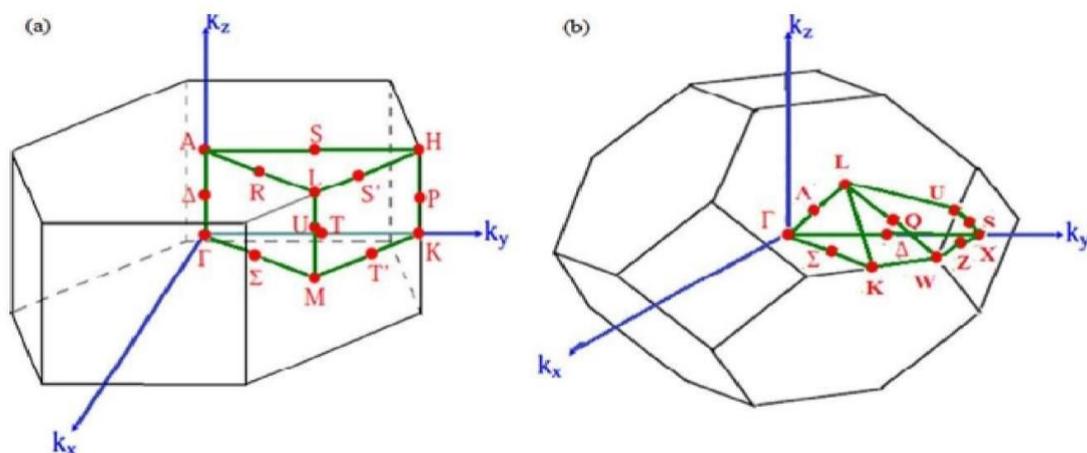


Figure I-5: Zones de Brillouin des deux structures : (a) Wurtzite et (b) Zinc blende [10].

2.2.2 Structure de bande d'énergie

Les composés binaires II-VI sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la Figure (I-6)) [11].

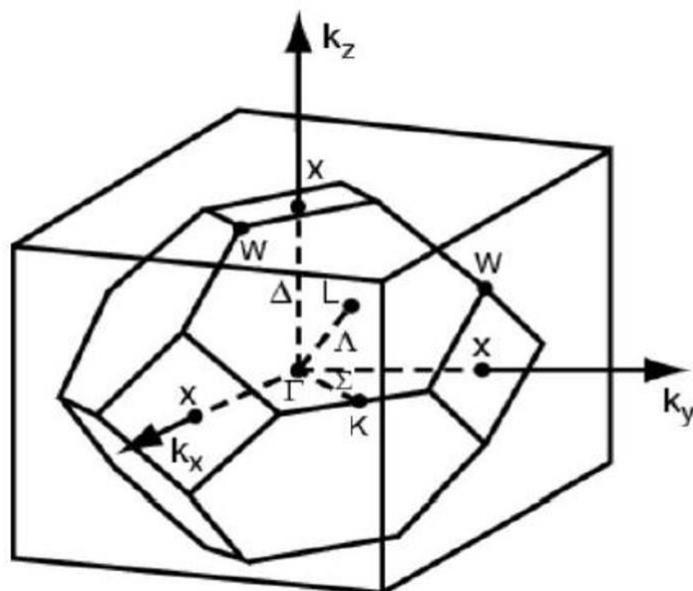


Figure I-6: Zone de Brillouin pour une structure zinc-blende.

L'absorption et l'émission de la lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons. La bande de conduction est deux fois dégénérée au point Γ et possède la symétrie Γ_6 . On attribue aux états de la bande de conduction un spin effectif $s = 1/2$.

Le couplage spin-orbite décompose le maximum de la bande de valence en un quadruplet de symétrie Γ_8 (spin effectif $j = 3/2$) et un doublet Γ_7 (spin effectif $j = 1/2$). Leur différence d'énergie est Δ_{so} . Dans les matériaux considérés, ces deux niveaux sont suffisamment séparés pour qu'on puisse les traiter comme complètement découplés. Les composés II-VI se caractérisent par la transition directe avec un minimum au point $\vec{k} = 0$. La raison à cela est que le rapport des intervalles $\Gamma_{1c} - \Gamma_{2'}$ et $\Gamma_{2'} - \Gamma_{1v}$ dans les cristaux homopolaires est plus petit que les rapports correspondants aux frontières des zones, par exemple $(L_{2'} - L_{1c}) / (L_{1c} - L_{1v})$. Il en découle que le point $\Gamma_{2'}$ se trouve abaissé par rapport à L_1 et X_1 .

La tendance générale, est telle que pour une formule donnée des composés II-VI par exemple, la largeur de bande interdite tend à diminuer lorsque le numéro atomique moyen augmente. Cette diminution de la largeur de la bande interdite est due au fait que les niveaux «s» cherchent à se situer au-dessous des autres niveaux électroniques, notamment les niveaux «p» des atomes les plus lourds.

Les informations concernant la bande de valence ont été obtenues par l'étude des propriétés électriques. Ces données ont permis de postuler l'existence d'un maximum en $\vec{k} = 0$ dans le cas où la masse effective moyenne des trous est $\sim 0.6m_0$.

Une étude de piézo-résistance confirme ces résultats. Ces études des propriétés optiques confirment également le modèle d'une bande interdite directe [12].

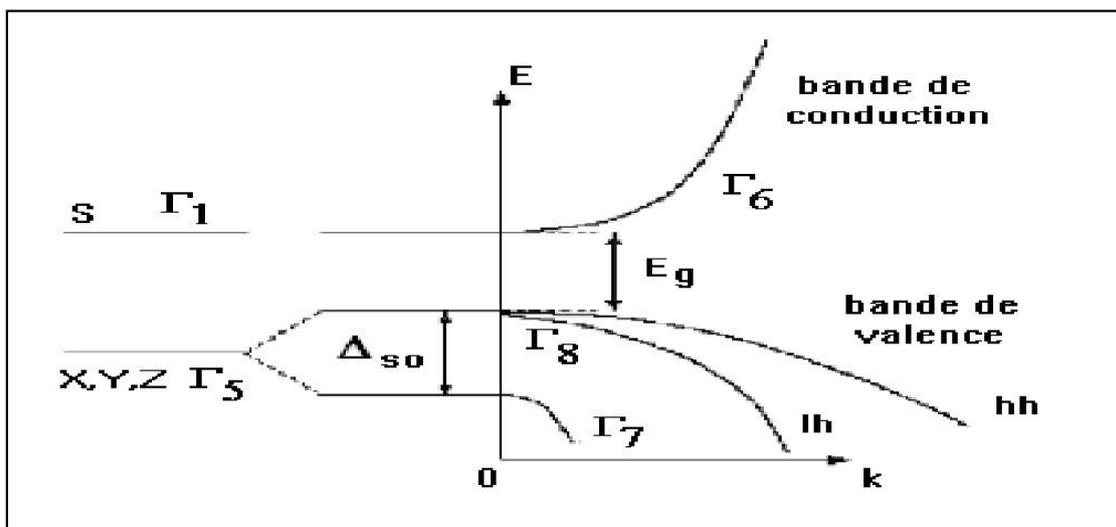


Figure I-7: Schéma de bande au centre de la zone de Brillouin [13].

2.2.3 Notion de gap direct et indirect

En physique des semi-conducteurs, on appelle gap la largeur de la bande interdite, laquelle est l'intervalle d'énergies situé entre l'état de plus basse énergie de la bande de conduction et l'état de plus haute énergie de la bande de valence [14]. On parle de gap direct lorsque ces deux extremums correspondent au même quasi moment et de gap indirect lorsque la différence entre les vecteurs d'onde de ces deux extremums est non nulle [15].

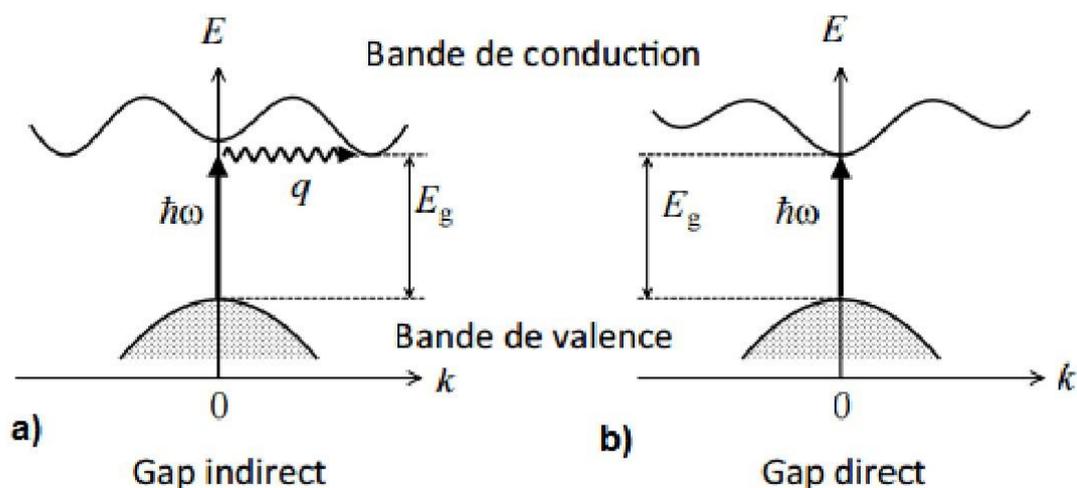


Figure I-8: Structure des bandes d'énergie : gap direct et gap indirect [15].

2.2.4 Densité d'états électronique

En physique du solide, la densité d'états électroniques, en anglais 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 , D , 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 :

$$D(E) = \int_{ZB} \frac{d^3K}{(2\pi)^3} A(k, E) \quad (\text{I.1})$$

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 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 [16].

3 Les applications technologiques des semi-conducteurs II-VI

À cause de leurs propriétés optiques et électriques intéressante, les semi-conducteurs II-VI sont introduits dans diverses applications technologiques telles les diodes électroluminescentes, les lasers, les cellules photovoltaïques et les transistors.

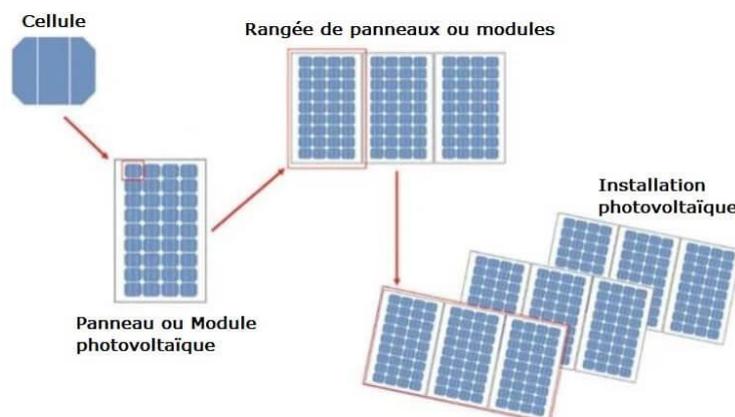


Figure I-9: Les cellules photovoltaïques.

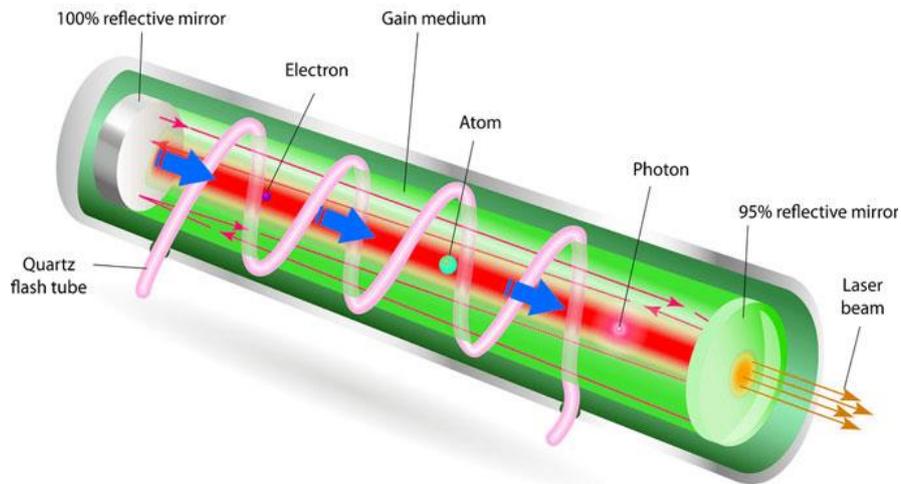


Figure I-10: Laser.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donnée quelques concepts de base sur les semi-conducteurs II-VI Ainsi que leurs propriétés physiques et leurs applications technologiques, nous portons un intérêt particulier au semi-conducteur (CdHgTe) qui sera étudié en détail dans ce mémoire.

Références

- [1] Bladin, Battelle Conference on the phase stability of metals and Alloys 1966 (McGraw Hill).
- [2] O. Halimi, Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine (2005).
- [3] K. Zanion, Semiconductors and Semimetals, R. K. Willardson and C. Beer, Academic Press.
- [4] Mémoire, Master Science de la matière, Mazaèche. Mariem, 2016
- [5] S. Adachi, propriétés of Semiconductor Alloys : Group-IV, III-V and II-VI Semiconductor. John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [6] M.LABIDI, thèse Doctorat, Université BADJI MOKHTAR, ANABA (2011).
- [7] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1927).
- [8] Slater, J. C. Rev. 35, 210. (1930).
- [9] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 515. (1992).
- [10] Melle ABDELMOUMENE MESTARIA « Etude et modélisation d'un transistor HEMT AlGa_N/Ga_N», Thèse de doctorat de l'Université Abou-BakrBelkaid-Tlemcen, Juin(2012).
- [11] S. KHEDIM, Thèse doctorat, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen .
- [12] Landolt-Börnstein. Semiconductors, volume III/17.B. Springer, Berlin, 1999.
- [13] M. Kardos, Ber., 46 (1913) 2068.
- [14] N .TOUKA, Thèse Doctorat, Université Cosntantine 1.
- [15] J. Marc Frigerio Institut des NanoSciences de Paris. Ecoled"automne "MODELISATION" (2004).
- [16] F. KADARI, thèse Doctorat, Université IBN KHALDOUN DE TIARET, (2018-2019)

Chapitre II

Théorie de fonctionnelle de densité

DFT

Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites [1].

Dans le deuxième chapitre nous étudions les outils théoriques qui ont permis de prédire les propriétés physiques des matériaux, et nous commençons par décrire l'équation de Schrödinger, qui est très avancée dans toute la physique de la matière condensée, puis nous étudions les approximations de Born-Oppenheimer et de Hartree et la théorie de Hartree-Fock, puis nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité, la théorie de base pour les calculs le premier principe puis nous citerons les méthodes d'approximation utilisées: l'approximation de densité locale LDA et l'approximation de gradient généralisée GGA. Nous passerons ensuite aux premières méthodes de base avec diverses améliorations apportées à la méthode APW et terminerons par une présentation de la méthode à ondes planaires augmentées linéaires FP-LAPW.

1 Équation de Schrödinger

Pour une description correcte du comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules, on écrit l'équation de Schrödinger indépendante du temps, comme suit [2]:

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

Avec H l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale.

L'Hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction:

Soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,... etc.) [2].

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

Où :

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

$$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

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

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

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

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

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

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation. Donc des approximations ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée.

2 Approximation de Born- Oppenheimer

L'approximation de Born- Oppenheimer [3] consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux du fait que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental, et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques.

L'Hamiltonien peut être simplifiée, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante et peut être choisie comme la nouvelle origine d'énergie.

L'Hamiltonien électronique H_e s'écrit de la forme :

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

L'équation est grandement simplifiée, mais sa résolution exacte est toujours impossible à cause de la complexité des interactions électron-électron, C'est pourquoi d'autres approximations complémentaires sont nécessaires.

3 Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree[4], où l'on considère les électrons comme indépendants, chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, ce qui permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron est [5]:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$$V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \text{ est l'interaction électron-noyau.}$$

Et :

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \text{ est l'action des autres électrons, où l'on considère que ces électrons forment une distribution de charge négative } \rho(\vec{r}') \text{ C'est-à-dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen } V_H(\vec{r}) \text{ provenant de l'ensemble des électrons voisins[6].}$$

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

La fonction d'onde, La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ et le potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$ sont interdépendants. C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérent [7].

L'équation de Hartree ne donne pas de très bons résultats car elle ne répond pas au principe d'exclusion de Pauli. Et si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock [8].

4 Approximation de Hartree-Fock

Dans cette approche, afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde ψ de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, Hartree et Fock ont proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli en remplaçant la fonction d'onde multiélectronique ψ par un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i :

$$\Psi(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(X_1) & \dots & \psi_N(X_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(X_N) & \dots & \psi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

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

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire que le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

Où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock :

$$V_x(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Les systèmes étudiés comportant un grand nombre d'électrons et le caractère non local du potentiel d'échange introduit par Fock rendent les équations de Hartree-Fock difficiles à résoudre.

Slater [9] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'AHF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$\hat{V}_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.10})$$

Où : α est un paramètre sans dimension, et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Cette méthode de Slater dite la méthode X_α permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels, mais elle conduit à des résultats pas toujours satisfaisants à cause de l'ignorance des corrélations électroniques, car les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie en plus du terme d'énergie introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation.

L'énergie de corrélation (E_{corr}) est la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique E_{exacte} et celle de Hartree-Fock :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (\text{II.11})$$

E_{HF} étant toujours supérieure à l'énergie exacte, E_{corr} est une quantité négative.

5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par Tomas [10] et Fermi [11] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [12], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [13].

❖ Le premier théorème de Hohenberg-Kohn

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Le terme unique veut dire unique à une constante additive près, en effet la fonction d'onde de l'état fondamental du système, et par conséquent la densité de charge n'est pas modifiée si une constante est ajoutée au potentiel externe [14]. D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique.

❖ Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

La fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ peut être définie par le terme de densité $\rho(\mathbf{r})$, elle est valable pour n'importe quel potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$. L'état fondamental exacte pour le système est le minimum globale pour cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle est la densité d'état fondamentale exacte $\rho_0(\mathbf{r})$ [13].

En fixant à une valeur près le potentiel (ex : en ajoutant une condition comme le potentiel doit tendre vers zéro à l'infini), l'énergie électronique peut être considérer comme une fonctionnelle de la densité, puisque tout les termes sont déterminés en ayant la densité.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont déplacé le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. Car la DFT énonce que tout le problème réside dans la formulation de la fonctionnelle $F[\rho]$, puisqu'on connaît sa forme, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour $T[\rho]$, la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

6 Approche de Kohn et Sham

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Malheureusement on doit résoudre un problème d'interaction à plusieurs corps. Une approche a été proposée par W.Kohn et L. Sham[15] en 1965 pour résoudre ce problème en passant par un problème auxiliaire d'électrons qui n'interagissent pas entre eux. Le système à plusieurs corps en interaction va être donc transformé en un système non interagissant, tout en ayant la même densité.

7 Approximation de la densité locale (LDA)

La première, proposée dès 1965 par Kohn et Sham [16] est celle de la densité locale (LDA). Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogène. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X[\rho] + \int \rho(r)\epsilon_C[\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.12})$$

Où $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ est l'énergie d'échange exacte de Fock et $[\rho(r)]$ l'énergie de corrélation du gaz homogène d'électrons.

Une approximation un peu plus forte mais présentant l'avantage de la cohérence consiste à considérer tout le terme d'échange et corrélation comme celui d'un gaz homogène d'électrons d'où :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]d^3r \quad (\text{II.13})$$

Trouver la fonction $[\rho(r)]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B.J. Alder [17] ; et par Hedin-lindqvist (1972) [18]. D'autres travaux tels [17] ou [19] précisent, modifient ou

corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

8 Approximation du gradient généralisé(GGA)

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations).

L'approximation de la densité locale (LDA) utilisée dans les calculs de la (DFT) est de plus en plus remplacée par la GGA. En utilisant les équations de Kohn et Sham. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. L'énergie ne dépend plus alors de la seule densité mais aussi de la variation de celle-ci :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho, \nabla \rho] d\mathbf{r} \quad (\text{II.14})$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [20], Becke(B88) [21], Perdew et Wang (PW86et PW91) [22-23] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sous sa forme initiale [24] ainsi que sous sa forme modifiée [25]. Par rapport à la (LDA), ces fonctionnelles améliorent certaines propriétés telles que les énergies de liaisons et les longueurs des liaisons pour les molécules mais pour les solides, les gaps des isolant et des semi-conducteurs sont toujours sous-estimés.

La présence de cette approximation a pour but de correction c.à.d. d'après (LDA) les résultats obtenus étaient importantes et intéressantes, mais parfois, ils étaient loin par rapport à ceux tranchés par l'expérience, pour cela il fallait ajouter un terme à l'énergie d'échange et de corrélation afin de corriger les résultats.

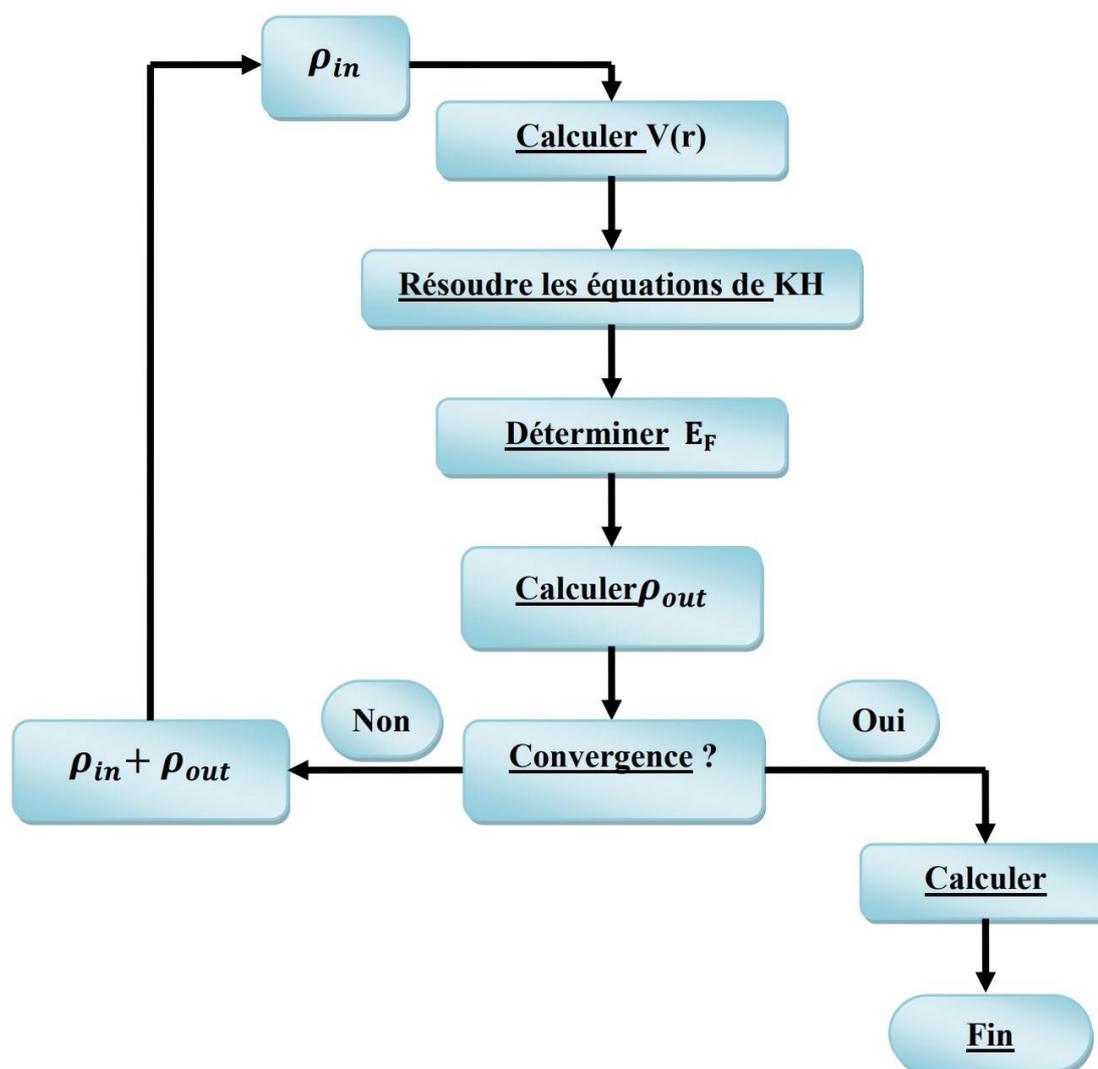


Figure II-1: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [26]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

9 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons. Cette méthode est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [27] qu'on va présenter brièvement avant de décrire la méthode LAPW.

9.1 Principe de la méthode LAPW :

La méthode LAPW est une nouvelle forme de la méthode APW. La partition de l'espace est similaire à celle de la méthode APW, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base à l'intérieure des sphères MT: ces fonctions sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante:

$$\varnothing(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \left(\sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \right) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II.16})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.17})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l , ils sont de la même nature que A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's). Les fonctions radiales peuvent être développées en fonction de sa dérivée \dot{U}_l , et de l'énergie E_l suivant l'expression:

$$U(r) = U_l(\varepsilon_1, r) + (\varepsilon - E_1) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_1)^2) \quad (\text{II.18})$$

Où $O((\varepsilon - E_1)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement. Tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(\varepsilon - E_1)^2$ et une autre sur l'énergie de bandes de l'ordre $(\varepsilon - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut

généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

9.2 Énergies de linéarisation

Les méthodes LAPW et APW se confondent lorsque E_l est égal à l'énergie de la bande ε et en tenant compte, comme nous l'avons vu précédemment, des erreurs commises sur la fonction d'onde. Ainsi, les bandes d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_1)^2$ et $(\varepsilon - E_1)^4$ respectivement, ceci implique un choix judicieux du paramètre d'énergie E_l qui doit être au centre de la bande d'énergie. Une autre alternative est à envisager, elle consiste à calculer l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , en choisissant par la suite la valeur de l'énergie la plus basse.

Ces techniques donnent de bons résultats dans plusieurs cas, mais elles faillent dans plusieurs d'autres en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares et récemment les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur appelé état de semi-cœur dans plusieurs éléments.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[U_l(r)Y_{lm}(r)]$ et $[\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)]$ aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

9.3 Détermination des fonctions de base

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT, à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continués à la surface de la sphère MT. Ainsi la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- ✓ Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- ✓ Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut_{off} du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du $\text{cutoff } G_{\text{max}}$ des ondes planes dans la

sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

9.3.1 Fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.19})$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $rU_l(r)$ ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.20})$$

Il est nécessaire que les solutions radiales soient normalisées à l'intérieur des sphères muffin-tin:

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II.21})$$

U_l est une solution de l'équation inhomogène (II.20) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E_l U_l = U_l \quad (\text{II.22})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.23})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (\text{II.24})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_{MT}^2 [U_l'(R_{MT}) \dot{U}_l(R_{MT}) - U_l(R_{MT}) \dot{U}_l'(R_{MT})] = 1 \quad (\text{II.25})$$

Avec :

$$U_1'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_1(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_1(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_1(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement et la fonction U_l peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II.26})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l , qui est $\|\dot{U}_l\|$, permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation.

9.3.2 Fonctions radiales relativistes

Dans la méthode FP-LAPW, on tient compte de l'effet relativiste dans le cas où l'énergie cinétique devient importante, autrement dit, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace des k [28].

La modification relativiste consiste à remplacer (II.20) et (II.21) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Koellin et Harmon [29] (voir aussi Rosicky [30], Wood et Boring [31], Takeda [32], Macdonald et al [33]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$\Phi_{\mu k} = \begin{bmatrix} g_k & X_{k\mu} \\ -if_k & \sigma_r X_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.27})$$

Où k est le nombre quantique relativiste $X_{k\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite.

Koellin et Harmon [30] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\varphi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II.28})$$

Où c est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II.29})$$

A l'énergie E , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels l et m comme:

$$\Phi_{lms} = \left[\begin{array}{c} g_l Y_{lm} X_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r (-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L) Y_{lm} X_s \end{array} \right] \quad (\text{II.30})$$

Où X_s est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes, Louks [34] définit les fonctions suivantes: $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c_l$, les équations séculaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II.31})$$

Et :

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.32})$$

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2}-1}{(2Z/c)} \quad (\text{II.33})$$

Le terme de l'interaction spin-orbite $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right)(k+1)P$ doit être ajouté à l'équation (II.32).

La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II.34})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.35})$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et Φ_l . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U^2 dans l'équation (II.20), est $g^2 + f^2$.

9.3.3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Pour déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque onde plane et atome, on utilise : la valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes et la valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et \dot{U}_l à la limite de la sphère ($r = R_\alpha$).

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle.

$$\varnothing(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{II.36})$$

Où Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde et k_n est un vecteur du .

$$\varnothing(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.37})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\varnothing(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.38})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire et la condition de normalisation suivante on obtient :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II.39})$$

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{II.40})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - U_l' j_l(n)] \quad (\text{II.41})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{II.42})$$

$$b_l(k_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - U_l' j_l(n)] \quad (\text{II.43})$$

10 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur

chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (figure (II.2)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

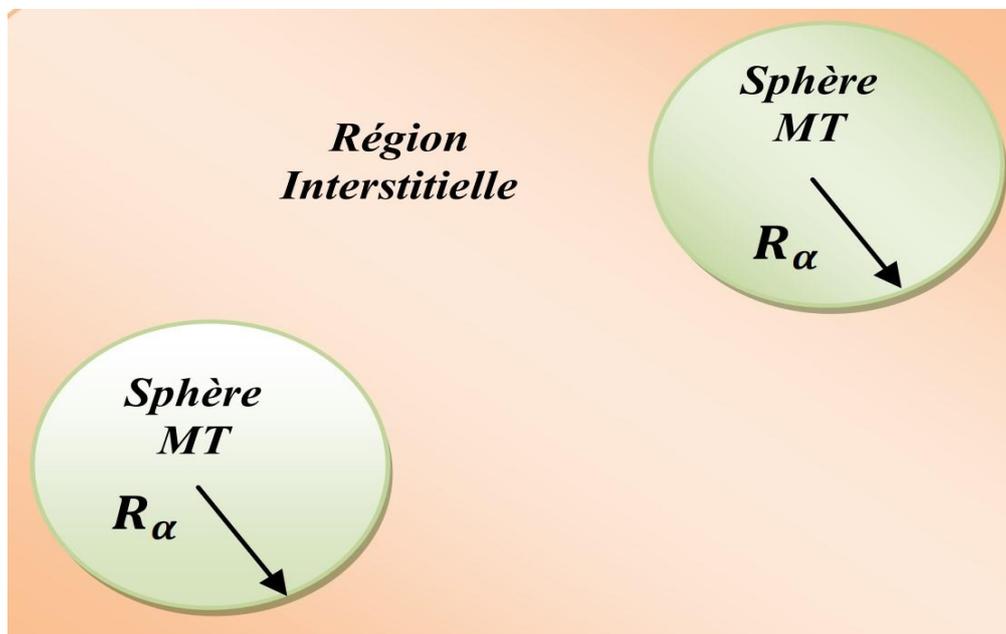


Figure II-2: Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle. [1]

Alors la fonction d'onde $\emptyset(r)$ est de la forme:

$$\emptyset(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.45})$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.45) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.46})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.46) et en l'intégrant par partie.

Slater a montré que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant et les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Le problème de cette méthode est qu'elle n'assure pas la continuité aux limites des sphères, et par conséquent, les calculs deviennent moins précis aux niveaux des limites sphériques. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [35] et Andersen [26].

11 Développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie en particulier les états de semi-cœur. De nombreuses propositions ont été faites par T. Takeda et J. Kubler [36], L. Smrcka [37], J. Petru et L. Smrcka [38] et D.J. Shaughnessy et al. [39]. Dernièrement, Singh [40] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\emptyset_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.47})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

11.1 Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [41] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que Les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

11.2 Méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode APW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [42] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

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

Une base « APW+LO » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

❖ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

❖ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+LO et le reste avec une base LAPW [43].

12 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW)) [44] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

13 Code de calcul Wien2k

Dans ce mémoire, nous avons utilisé la méthode **FP-LAPW**, implémentée dans le code **Wien2k**.

Le code **Wien2k** consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par C. hell 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.

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

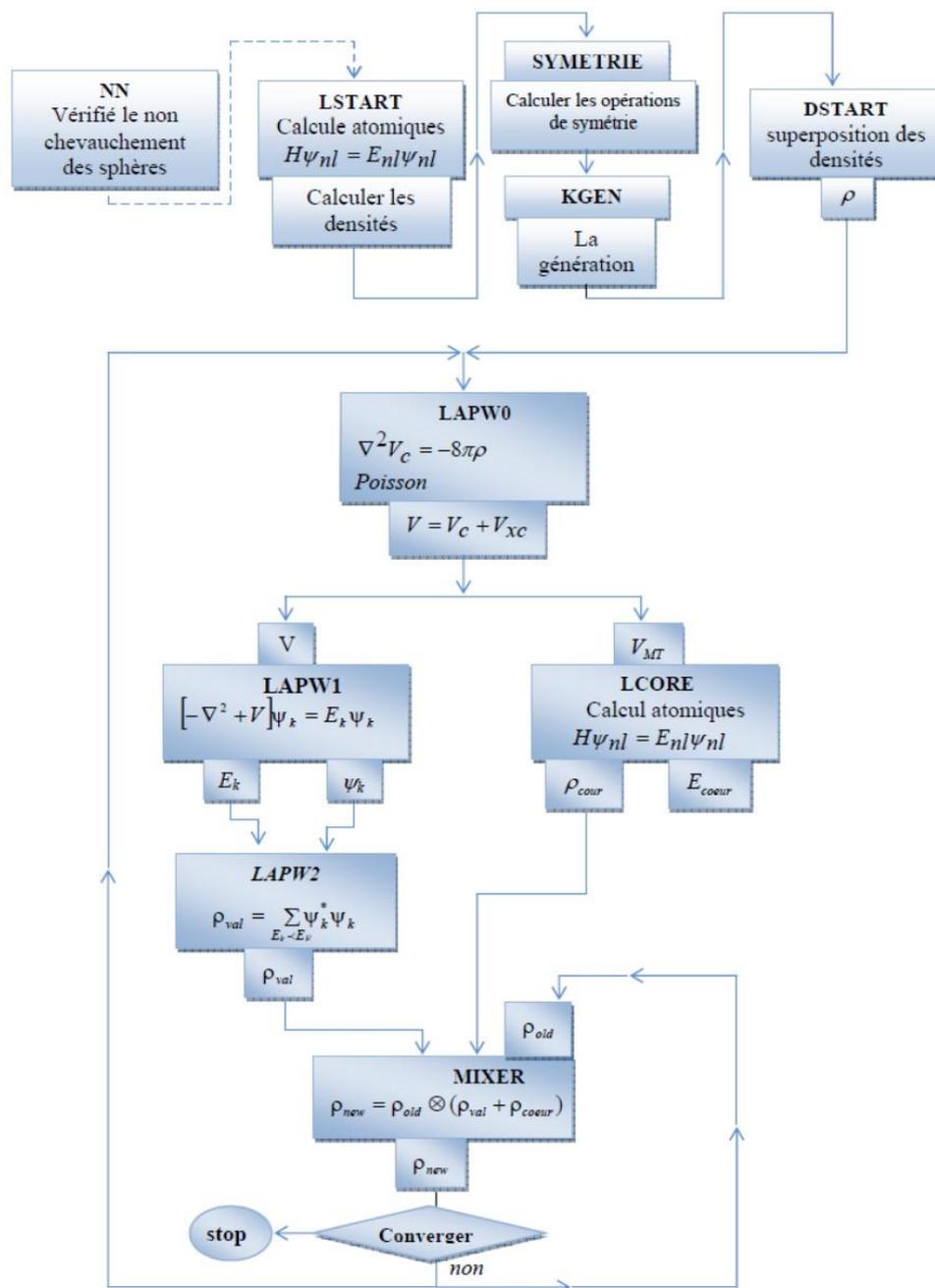


Figure II-3: Organigramme des programmes du code WIEN2K [45].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les théories fonctionnelles de la densité et les différentes approximations de base et le concept de la méthode de FP-LAPW, ainsi que le code de calcul WIEN2K.

Références

- [1] F. KADARI, thèse Doctorat, Université IBN KHALDOUN DE TIARET, (2018-2019)
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] Walter Kohn, Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [6] Samir Matar, Approches Monoélectroniques, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [7] 8. P. S. Moussounda, Thèse de doctorat; Université Louis Pasteur de Strasbourg I, (2006)
- [8] V. A. Fock, Z. phys. 15, 126 (1930)
- [9] J. C. Slater, phys. Rev. 81, 385 (1930).
- [10] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376. (1930).
- [11] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73. (1928).
- [12] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc.26376-385. (1930).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. R36, 867 ev. B 864, 136. (1964).
- [14] J. Callaway and N. H. March. Density functional methods : theory and applications, Solid State Physics,38, 135-221 (1984).
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [16] J.P. PERDEW et A. ZUNGER: Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. PhysicalReview B, 23(10):5048, (1981).
- [17] D.M. Ceperley et B.J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. PhysicalReviewLetters, 45(7):566, (1980).
- [18] L. Hedin and B. I. Lundqvist.J.Phys. C4, 2064 (1980)
- [19] Perdew, J. P Chevary, J.A. Vosko, S.H, Jacjksn, KA.,Perderson, M.R., sigh, D.J. andF.Olhais, C.. Phys. Rev. B46, 6671. (1992).
- [20] J.P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822 (1986), ibid, 34, 7406 (1986).
- [21] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [22] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemsitry 1, 35 (1964).
- [23] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 .

- [24] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [25] E. Fermi, Rend. Accad.Lincei, 6, 602 (1927).
- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [27] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).
- [28] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (199)
- [29] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [30] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B9, 2971 (1976).
- [31] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [32] T. Takeda, J. Phys. F9, 815 (1979).
- [33] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [34] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [35] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [36] T.Takeda et J. Kubler, J. Phys F5, 661 (1979).
- [37] L. Smrcka, J. Phys. B34, 694 (1984).
- [38] J. Petru et L. Smrcka, J. Phys. B35, 62 (1985).
- [39] D.J. Shaughnessy, .R.G. Evans and M.I.Derby, J. Phys F14, 1671 (1987).
- [40] Singh, Phys. Rev. B43, 6388 (1991).
- [41] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [42] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [43] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B.64, 195134 (2001).
- [44] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [45] Mémoire, Master Physique des matériaux, TOUFIK.NOURI, (2018-2019).

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Nous présentons dans cette partie les résultats et discussion des études faites sur les propriétés Structurales, électroniques des alliages binaires : (CdTe, HgTe) et l'alliage ternaire ($Cd_xHg_{1-x}Te$) pour différentes concentration ($x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$). Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW 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 approximation mbj.

1 Détails de calcul

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code. Wien2k. Ce Code permet de calculer les propriétés physiques comme la structure de bande électronique, La densité d'états électroniques et l'énergie totale d'un cristal périodique en se basant sur la Connaissance du groupe spatial et le numéro atomique (Z) du matériau considéré [1]. Pour le Calcul du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du Gradient généralisé GGA (PBE96) [2] et le potentiel modifié de Becke-Johnson (MBJ) [3]. En ce qui concerne la région des sphères muffin-tin nous avons utilisé pour assurer la Convergence des harmoniques sphériques $l_{\max}=10$, les fonctions d'ondes dans la région Interstitielle sont étendue en ondes planes avec une énergie de coupure $k_{\max}= 10$ RMT (où RMT est le petit rayon des sphères muffin –tin. Le critère de convergence des cycles auto cohérents (self-consistent) n'est atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy[4].

Donc on a effectué des calculs semi - relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé). Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison Harmoniques sphériques autour des sites atomiques.

❖ Les valeurs des rayons muffin-tin RMT et le nombre des points k spéciaux de la zone Irréductible de Brillouin pour les différentes binaires, sont représentées dans le tableau III-1

Binaires	Nombre des points K	RMT	
		Cd = 2.15	Te = 2.20
CdTe	200	Cd = 2.15	Te = 2.20
HgTe	200	Hg = 2.30	Te = 2.20

Tableau III-1: Les rayons muffin-tin RMT et le nombre des points K spéciaux utilisée.

❖ Dans notre travail, nous utiliserons deux atomes binaires et trois atomes ternaires, du tableau périodique groupe (II-VI).

Binaire	Atome	Position atomique
CdTe	Cd	(0, 0, 0)
	Te	(1/4, 1/4, 1/4)
HgTe	Hg	(0, 0, 0)
	Te	(1/4, 1/4, 1/4)

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

X	Atome	Position atomique
$Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te$	Cd	(0, 0, 0)
	Hg	(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)
$Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te$	Cd	(0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2)
	Hg	(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)
$Cd_{0.75}Hg_{0.25}Te$	Cd	(0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)
	Hg	(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.

❖ Le processus des itérations selle-consistant est répéter jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} RY ainsi les états.

Atomes	Configurations
Cd	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6)$
Hg	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6)$
Te	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6)$

Tableau III-4: Configurations électroniques.

2 Etude des propriétés matériaux semi-conducteurs II-VI

2.1 Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales est l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivront, 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 paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [5] donnée par:

$$E_{\text{Tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.1})$$

Où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Où :

$$P = -V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{III.3})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.4})$$

Dans le Tableau (III-4); nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre tels que la constante du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs théoriques et expérimentales quand celles-ci sont permet de faire la comparaison par nos résultats.

composition	Les paramètres (a, B, B')	Valeur expérimentale	Nos calculs	Autre valeurs
CdTe	a/A ⁰	6.479 [7] 6.467 [16]	6.6362	6.416 [17] 6.421 [16] 6.466 [7]
	B/Gpa	35.3860 [23]	36.2115	35.3860 [23]
	B'	4.9982 [23]	4.6943	4.9982 [17]
HgTe	a/A ⁰	6.492 [16] 6.453 [12] 6.46 [13] 6.462 [15] 6.4603 [14]	6.6642	6.52 [9] 6.458 [16] 6.461 [6] 6.486 [8] 6.66 [10] 6.53 [11]
	B/Gpa	42.3 [14]	38.7785	40.0112 [23]
	B'	/	4.3922	46.29 [9] 35.2 [10] 47.1 [11]

Tableau III-5: Paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivé B' pour les composés binaire CdTe et HgTe.

- ❖ Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E \alpha (V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents matériaux sont représentées dans les **Figures (III-1 et III-2)**.
- ❖ En confrontant nos valeurs calculées des composants binaires à celles obtenus par d'autres méthodes travaux, nous constatons que celles-ci concordent bien avec nos résultats.

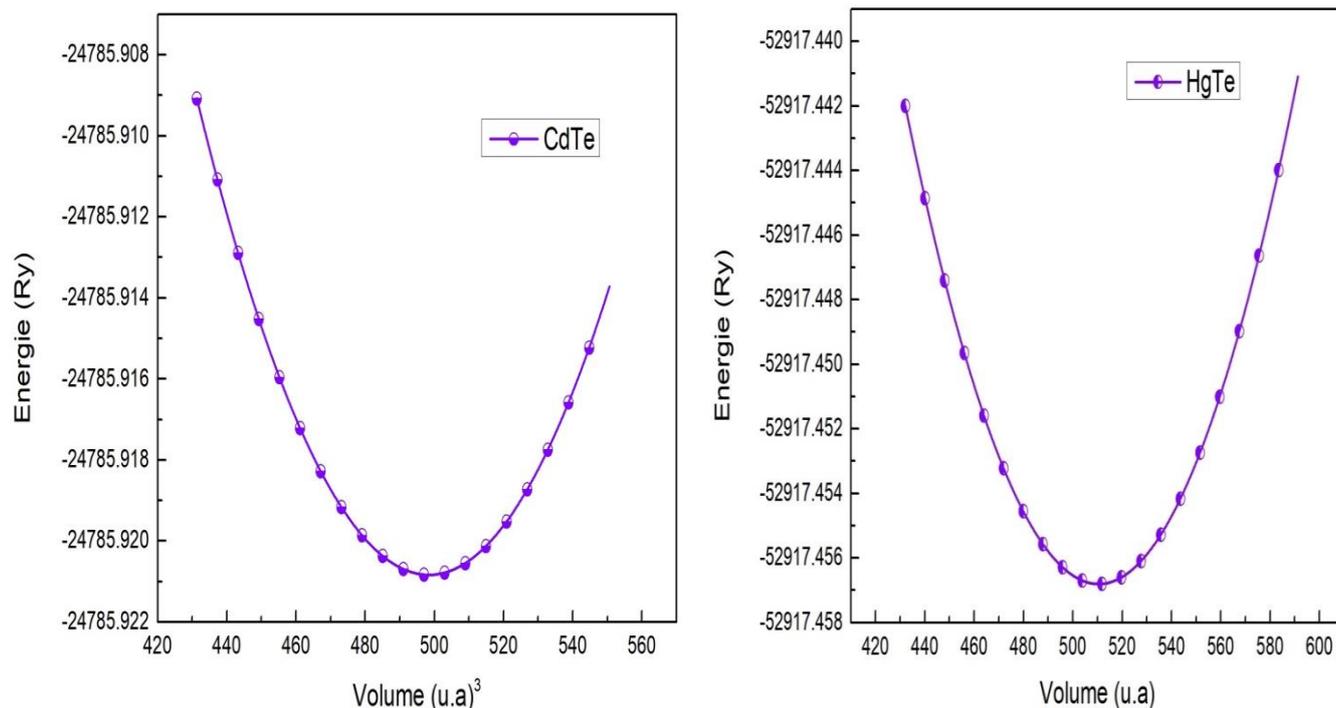


Figure III-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages binaires.

composition	Les paramètres (a, B, B')	Valeur expérimentale	Nos calculs	Autre valeurs
Cd _{0.25} Hg _{0.75} Te	a/A ⁰	/	6.6566	6.51 [18]
	B/Gpa	/	35,6603	43.350 [9]
	B'	/	4.96	/
Cd _{0.5} Hg _{0.5} Te	a/A ⁰	6.476 [16]	6.6552	6.440 [16]
	B/Gpa	/	35.48	42.36 [18]
	B'	/	5.00	/
Cd _{0.75} Hg _{0.25} Te	a/A ⁰	/	6.6404	6.40 [18]
	B/Gpa	/	35.1322	44.57 [18]
	B'	/	4.3865	/

Tableau III-6: Paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivé B' pour les composés ternaire Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te et Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te et Cd_{0.75}Hg_{0.25}Te.

❖ Les figure suivants présentés nos valeurs calculées des composants ternaires à celles, nous remarquons que celles-ci un bon accord avec celles des autres travaux. Cependant comparativement aux autres calculs.

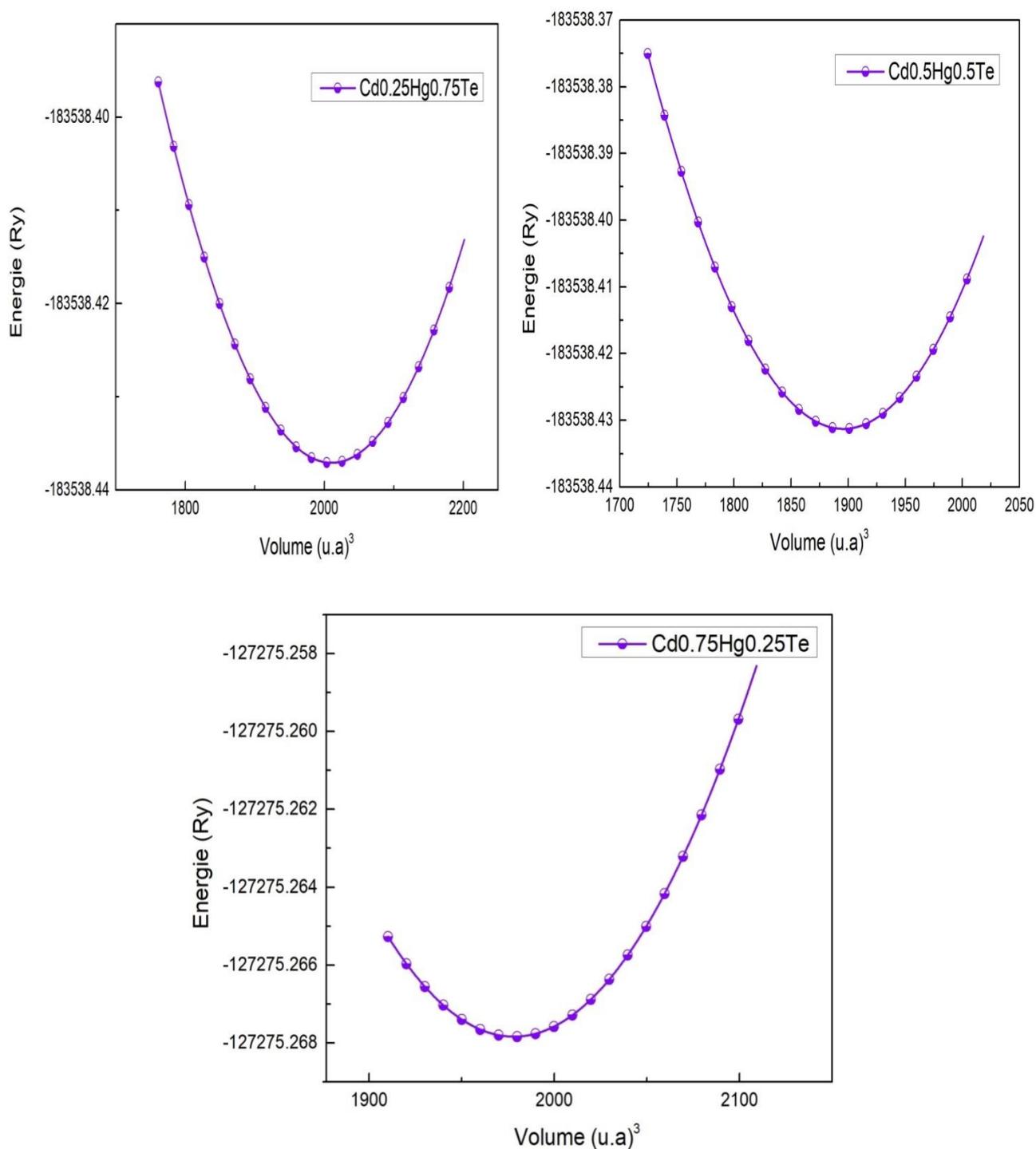


Figure III-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages ternaire.

Les variations du paramètre de réseau de l'alliage en fonction de la concentration x , comparées avec celles obtenues avec l'application de loi de Vegard [19] sont présentées par le Tableau (III.6). On voit un petit décalage remarquable entre la courbe de paramètre de réseau calculé et suivant la loi de Vegard, ceci implique l'existence d'un paramètre de

Bowing (d'ajustement) important du essentiellement dû aux : la relaxation de la structure, déformation du cristal et la différence d'ionicté entre les massifs (CdTe et HgTe) qui traduit par un transfert de charge.

La loi de Vegard qui s'écrit de la façon suivante :

$$a_{(\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te})} = x a_{\text{HgTe}} + (1-x) a_{\text{CdTe}} \quad (\text{III.5})$$

$a_{(\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te})}$, a_{HgTe} et a_{CdTe} : Les paramètres de réseaux de l'alliage.

	Nos calculs	Loi de vigard	Autres calculs
Cd0.25Hg0.75Te	6.6566	6.6565	6.635 [10]
Cd0.5Hg0.5Te	6.6552	6.6488	6.64 [10] 6.62 [16]
Cd0.75Hg0.25Te	6.6404	6.6411	6.65 [10]

Tableau III-7: Le paramètre de réseau $a(A0)$ en fonction des concentrations x de l'alliage ternaire **$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$** .

Les valeurs de la compressibilité B (Gpa) calculées pour l'alliage ternaire est résumé dans le tableau suivant :

X	0	0.25	0.5	0.75	1
B(Gpa)	38.7785	35.6603	35.48	35.1322	35.386

Tableau III-8: Les valeurs de la compressibilité B (Gpa) et les concentrations x de l'alliage ternaire **$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$** .

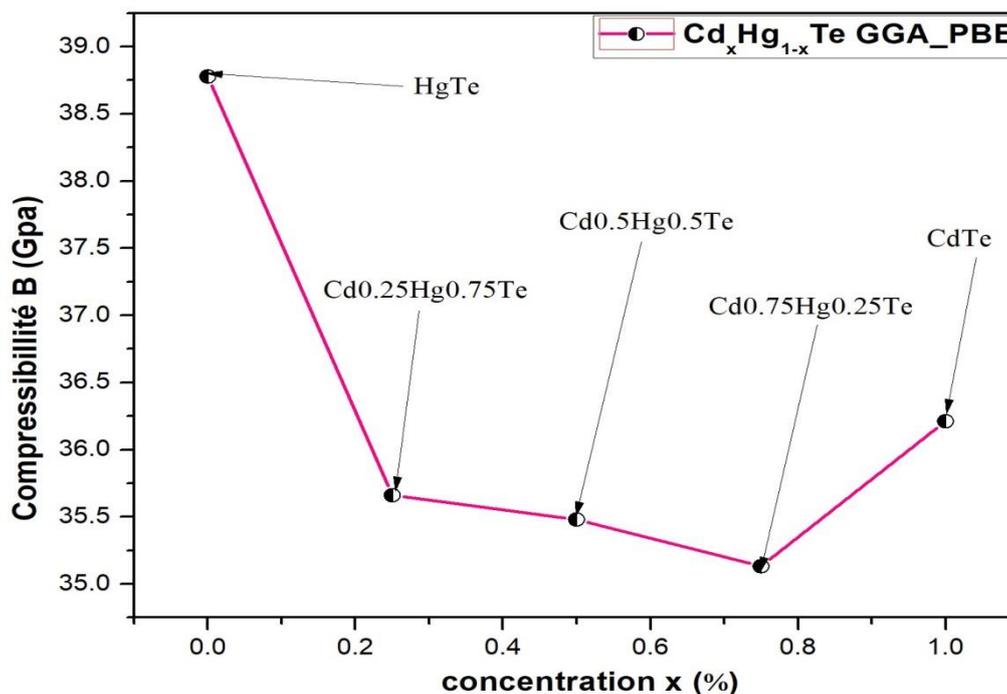


Figure III-3: La variation de la compressibilité B en fonction des concentrations x de l'alliage ternaire $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

❖ La Figure (III.3) représente la compressibilité B(Gpa) en fonction des compositions x de l'alliage ternaire $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, nous remarquons que la compressibilité plus augmente au HgTe que CdTe lorsque le nombre de Z de HgTe est grand que le nombre de Z de CdTe et décroissante à la concentration (0.25, 0.5, 0.75).

2.2 Propriétés électroniques

2.2.1 Structure de bandes

❖ Les composés binaires CdTe, HgTe, montre que c'est des composants considérés des semi-conducteurs, avec une bande interdite de nature direct.

Les Figures (III-4 et III-5) représentent les structures des bandes des énergies des composés CdTe, HgTe, $\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.75}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$ et $\text{Cd}_{0.75}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ calculées le long des lignes de haute Symétries en utilisant l'approximation mbj.

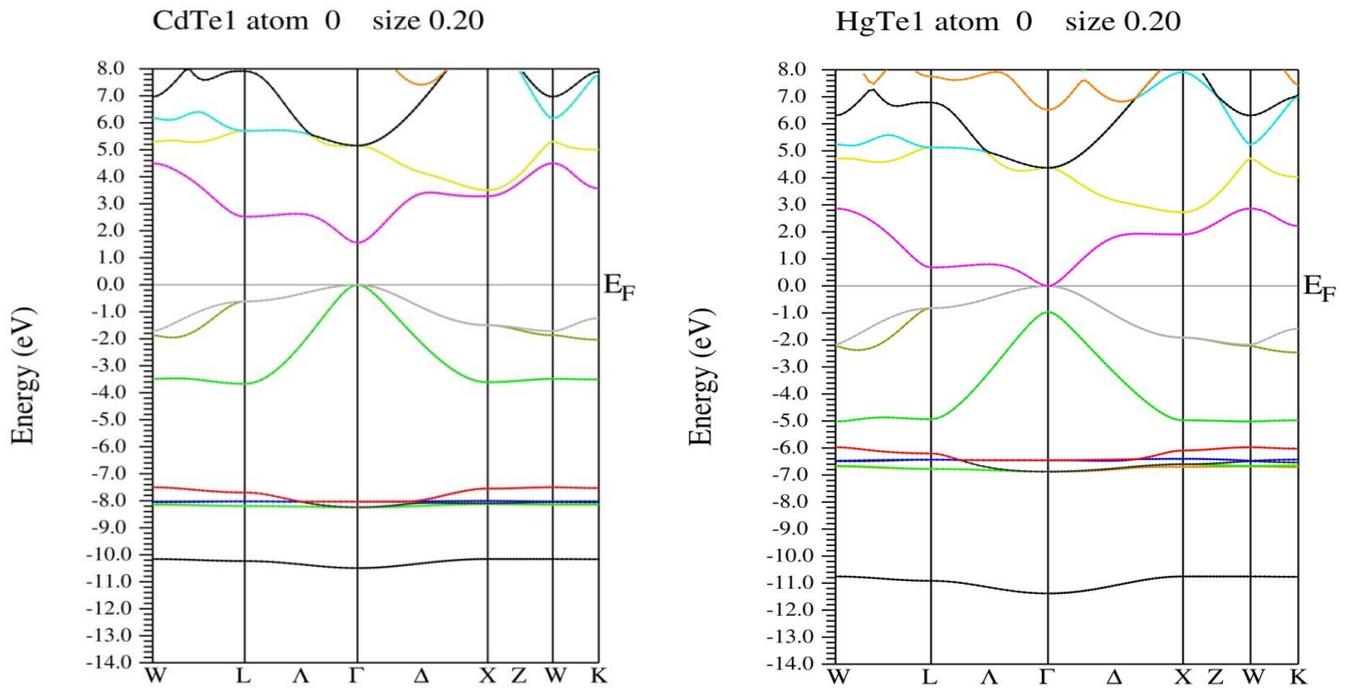
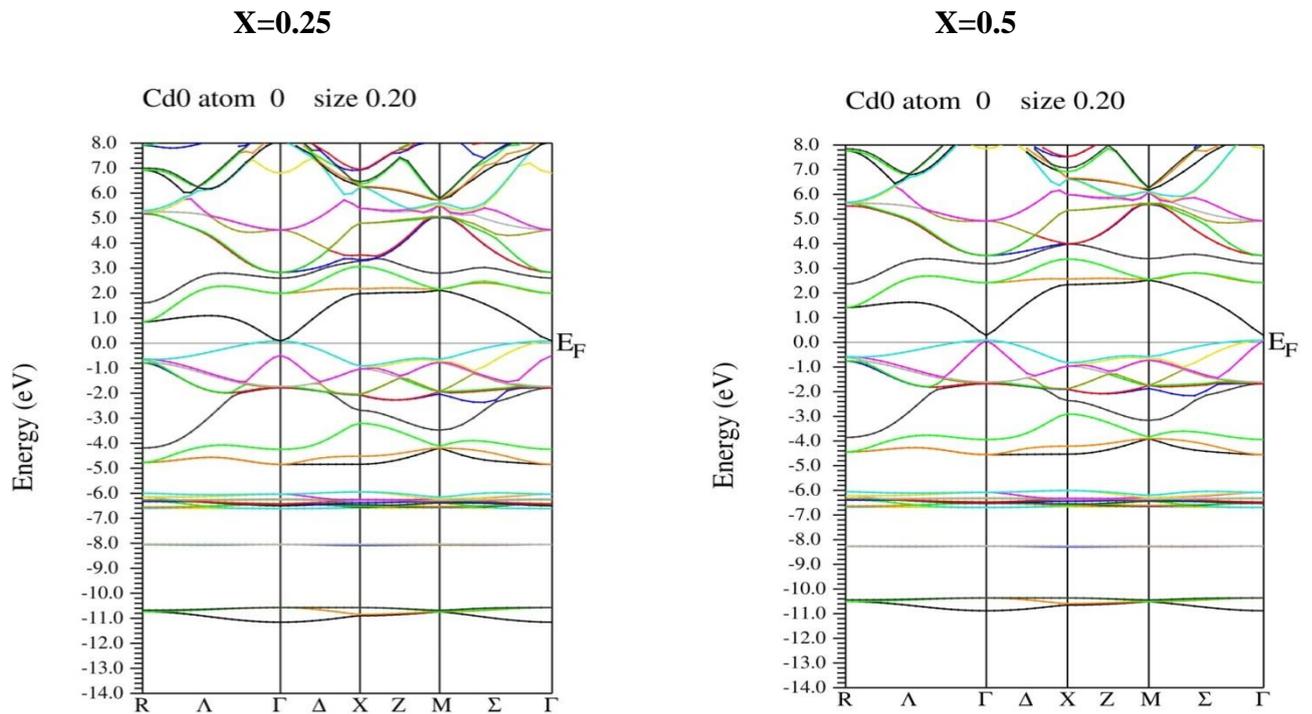


Figure III-4: La structure de bande du compose binaire en utilisant l'approximation mbj.



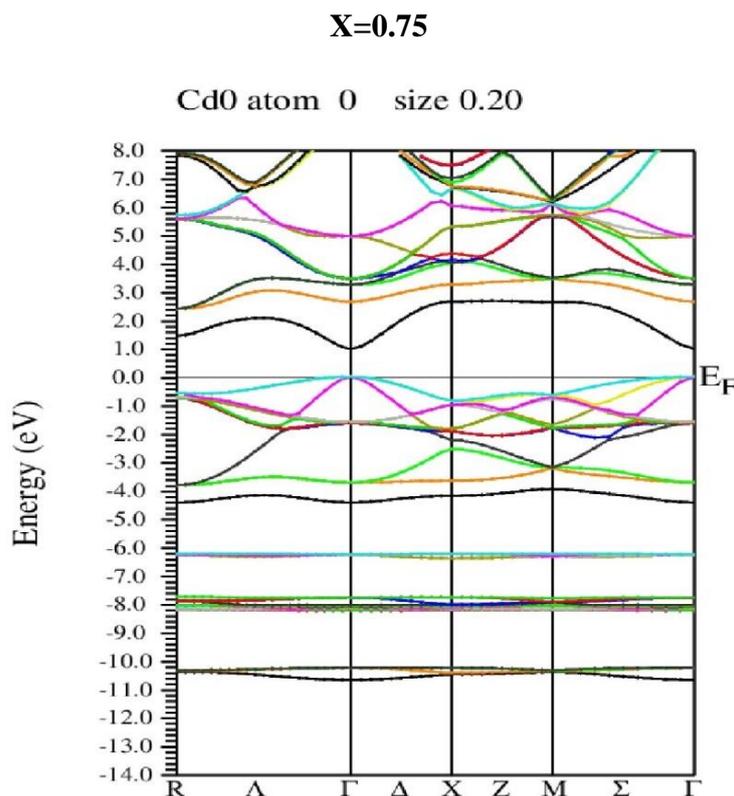


Figure III-5: La structure de bande du composé $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.25, 0.75$) suivant l'approximation GGA-mBJ.

Les figures (III-4 et III-5), montrent la dépendance de la structure de bande d'alliage $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ en fonction de la composition x au point Γ . En effet, la bande interdite négative pour la structure HgTe, augmente linéairement avec la composition x , jusqu'à ce qu'elle atteigne la structure de CdTe d'après [19]:

- ❖ Hg Cd Te présente un gap nul quand $(E_{\Gamma_8}) - (E_{\Gamma_6}) = 0$ pour $x = x \approx 16\%$.
- ❖ Pour $x < x$, l'alliage a la même structure semi-métallique que HgTe
- ❖ Pour $x > x$, l'état Γ_6 est au-dessus de l'état Γ_8 , et au même moment la bande Γ_6 et Γ_8 changent de signe au fur et à mesure que le gap s'ouvre.

Dans notre travail, la variation du gap $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ en fonction de la composition x est rapportée dans les Figures (III-4 et III-5). Nous avons appliqué l'approximation GGA [20] qui donne le gap de l'alliage en fonction de la concentration x .

Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques direct et indirect sont donnés dans le tableau suivant:

Composé			Energie de gap
	GGA	Mbj	
$\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.75}\text{Te}$	0.00509	0.08981	Gap Direct
$\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$	0.08965	0.28309	Gap Direct
$\text{Cd}_{0.75}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$	0.17138	1.02386	Gap Direct

Tableau III-9: Les énergies de gap direct et indirect des composants binaires (CdTe, HgTe) et ternaires ($\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.75}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.75}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$).

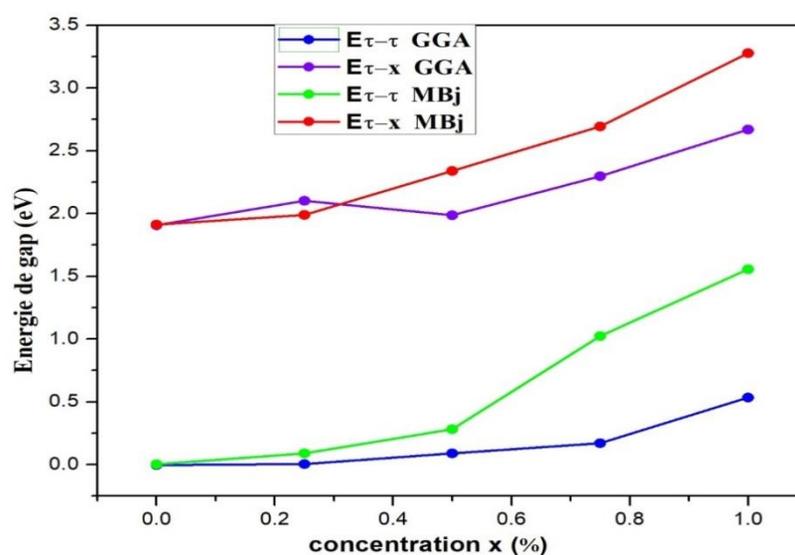


Figure III-6: La variation d'énergie de gap Direct avec GGA et mbj.

A partir de la Figure (III-6) on remarque que les valeurs de E_g en l'approximation mbj est légèrement supérieure aux les valeurs de E_g pour l'approximation GGA implique que les gaps énergétiques direct et indirect de l'alliage $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ est augmenté par rapport aux concentrations.

2.2.2 Densité d'états

Pour confirmer les structures de bande calculées, nous avons calculé la densité d'état total et partiel de chaque composé, binaire, ternaire.

La densité d'états nous indique combien d'états par unité d'énergie existent à proximité d'un certain niveau d'énergie. Cela peut être calculé à partir des orbitales Kohn-Sham [21].

Les Figures (III-7, III-8, III-9, III-10, III-11, III-12, III-13, III-14, III-15, III-16) montrent les densités totales et partielles des états de l'alliage ternaire.

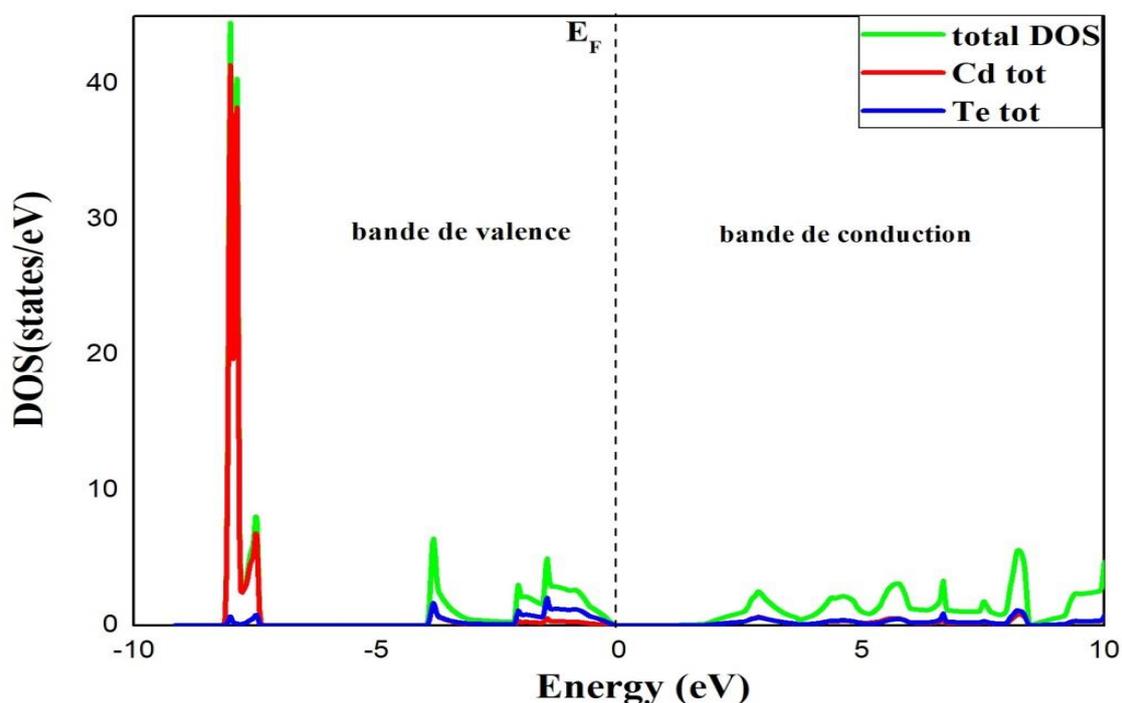


Figure III-7: Densité d'états totale du composé CdTe.

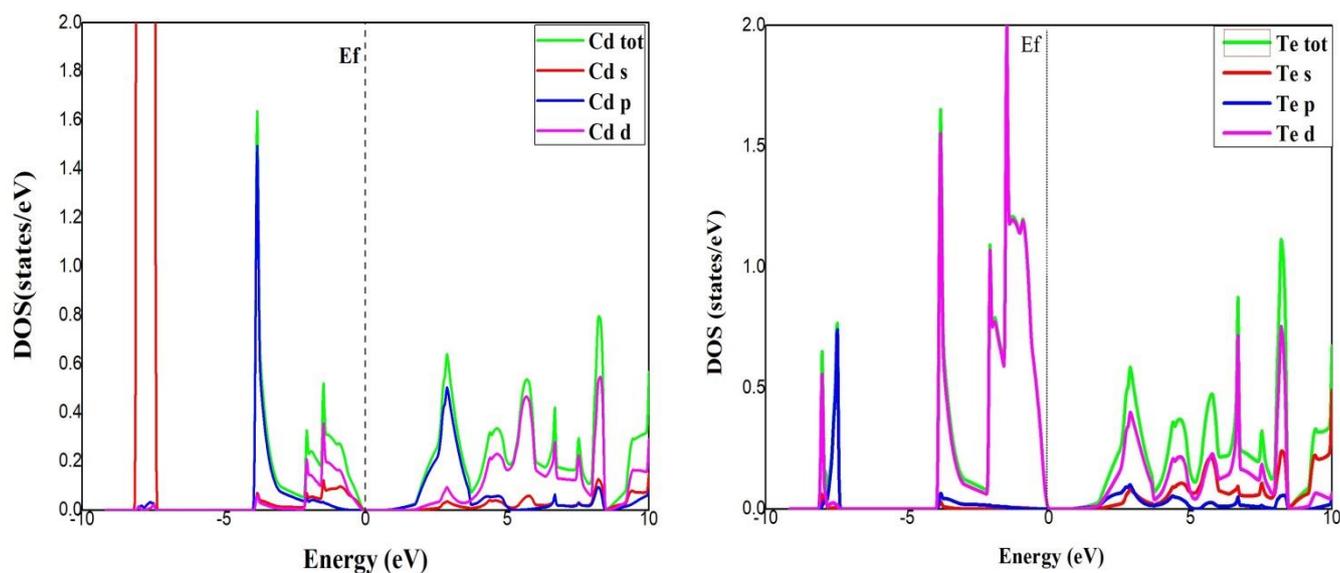


Figure III-8: Densité d'états partielle du composé CdTe.

Les Figures (III-7 et III-8) montrent la densité totale et partielle des états des alliages CdTe. La bande de valence est divisée en trois régions qui sont: la première région des bandes de valence s'étend de -10 eV à -7.5 eV dérivé de s-Cd et p-Te, la deuxième région comprise entre -4.5 eV à -2.5 dérivé de p-Cd et d-Te, la troisième région comprise entre -2.5 eV à E_f dérivé de d-Cd et d-Te. Pour la bande de conduction : l'énergie gauche de 2 eV à 4 eV dérivée de p-Cd et d-Te. La région droite des bandes de conduction étend de 4 eV à 10 eV dérivé de d-Cd et d-Te.

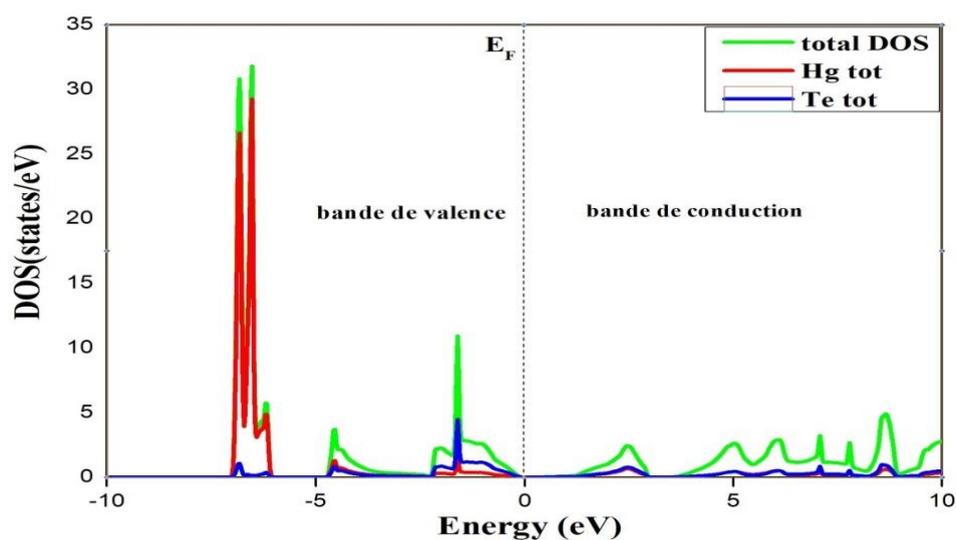


Figure III-9: Densité d'états totale du composé HgTe.

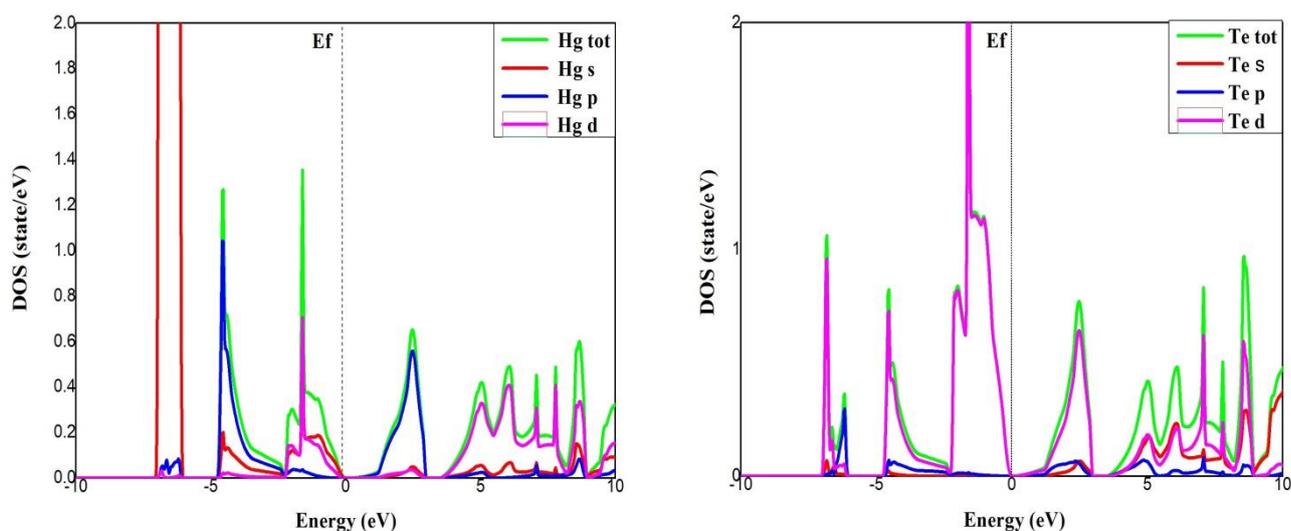


Figure III-10: Densité d'états partielle du composé HgTe.

Les Figures (III-9 et III-10) montrent la densité totale et partielle des états des alliages HgTe. La bande de valence est divisée en trois régions qui sont: la première région des bandes de valence s'étend de -7.5 eV à -5 eV dérivé de s-Hg et d-Te, la deuxième région comprise entre -5 à -2.5 dérivé de p-Hg et d-Te, la troisième région comprise entre -2,5 eV à E_f d-Hg et d-Te. Pour la bande de conduction est divisée en deux régions : l'énergie gauche de 1.5 eV à 3 eV dérivée de p-Hg et d-Te, la région droite des bandes de conduction étend de 3 eV à 10 eV dérivé de d-Hg et d-Te.

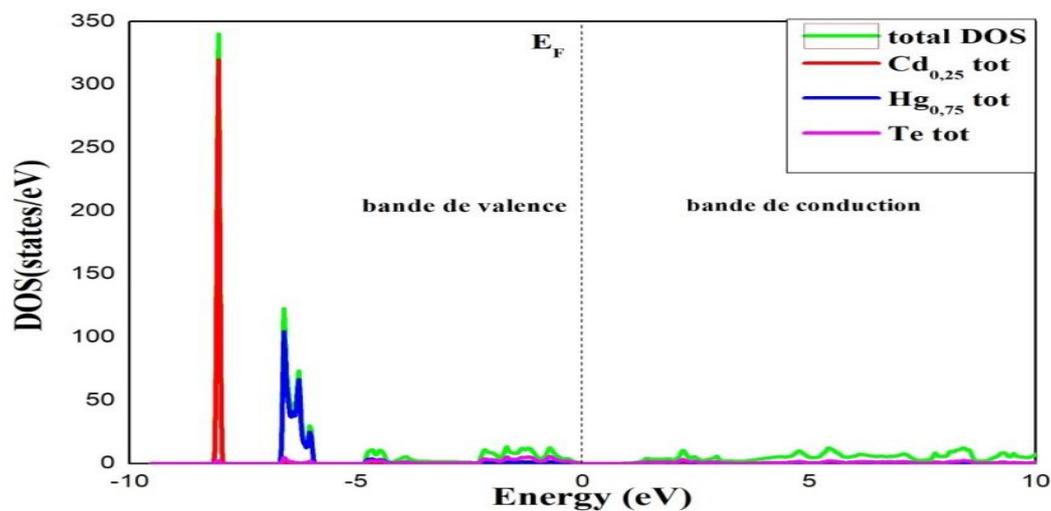


Figure III-11: Densité d'états totale du composé $Cd_{0.25}Hg_{0.75}Te$.

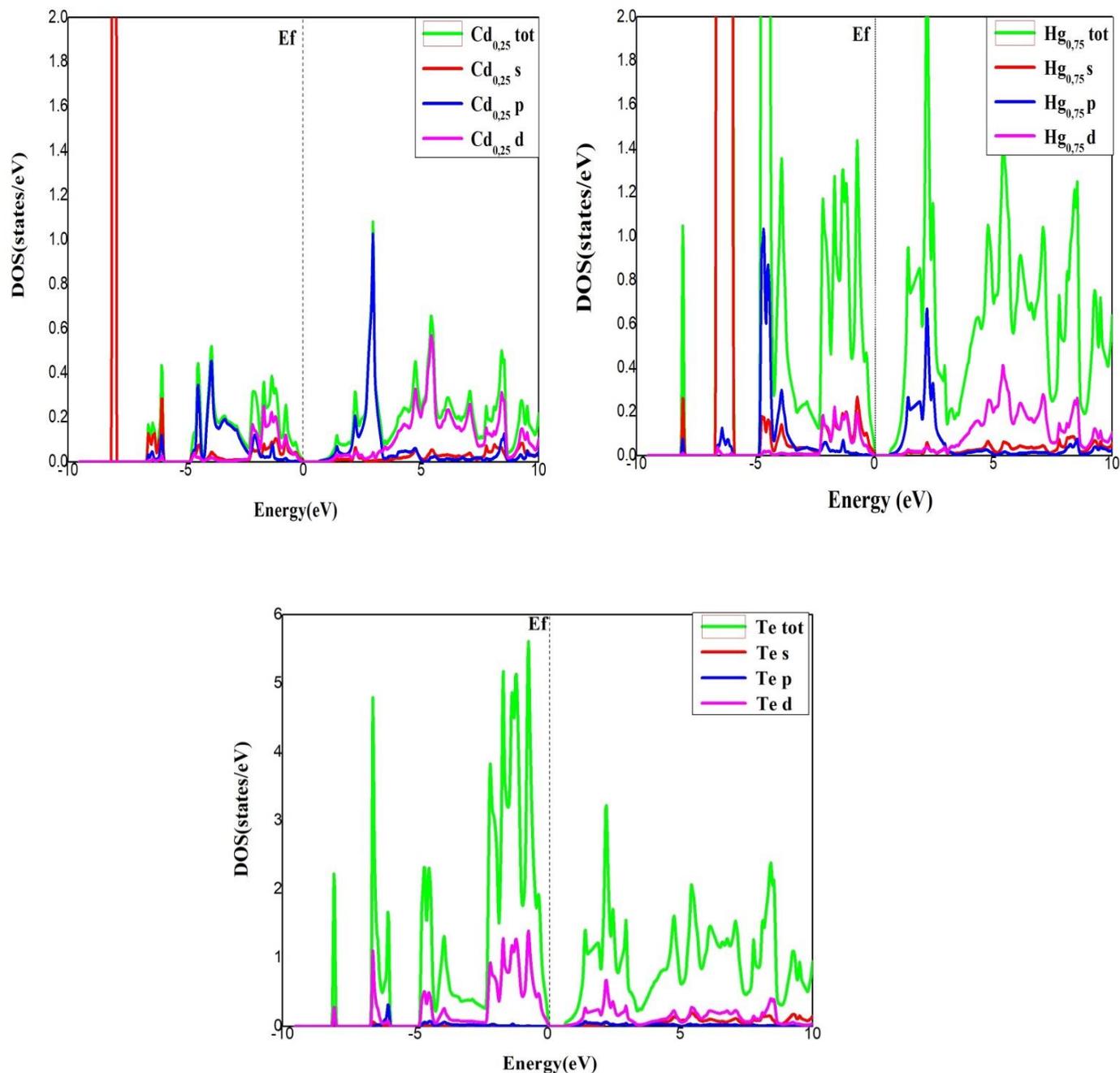


Figure III-12: Densité d'états partielle du composé $\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.75}\text{Te}$.

Les figures (III-11 et III-12) présentent le composé $\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.75}\text{Te}$: On observe au-dessous du niveau de Fermi trois régions dans la bande de valence : la première comprise entre -10 eV à -7 eV dérivé de s-Cd et s-Hg et d-Te, la deuxième comprise entre -7 eV à -5 eV dérivé de s-Cd et s-Hg et d-Te, et la troisième située à -5 eV à E_f dérivé de p-Cd et p-Hg et d-Te. Pour des bandes de conduction on observe trois régions : la première comprise entre 1 eV à 3 eV dérivé de p-Cd et p-Hg et d-Te, et la deuxième comprise entre 3 eV à 5 eV dérivé de

p-Cd et d-Hg et d-Te , et la troisième comprise entre 5 eV à 10 eV dérivé de d-Cd et d-Hg et d-Te.

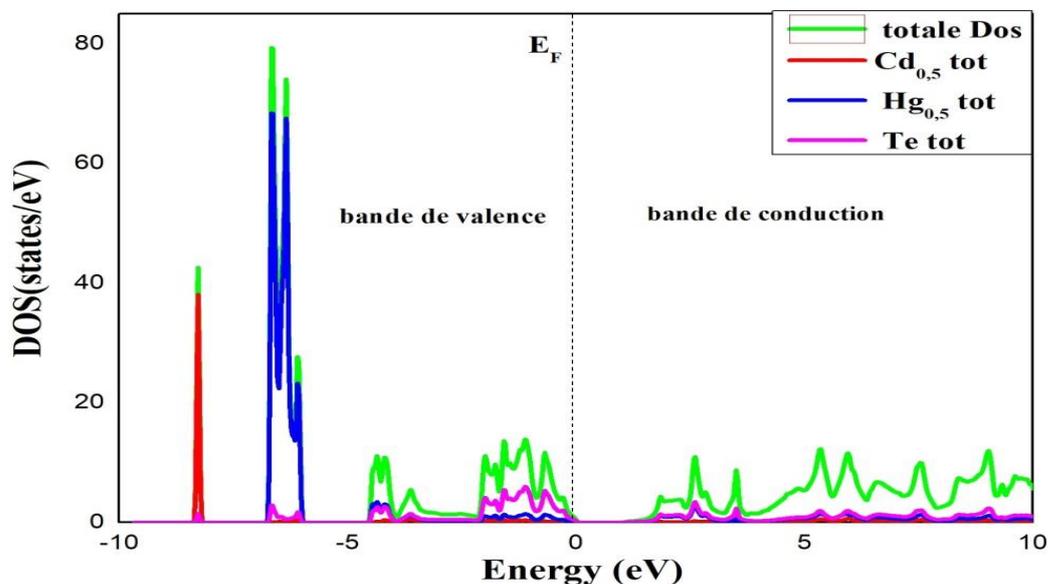
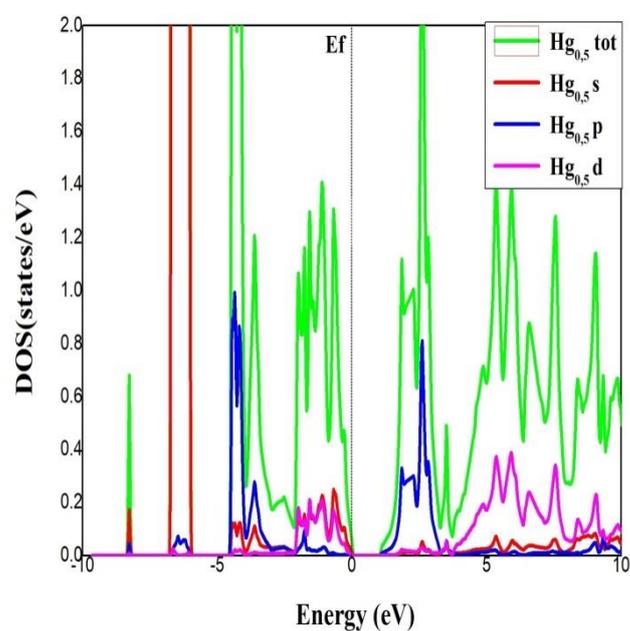
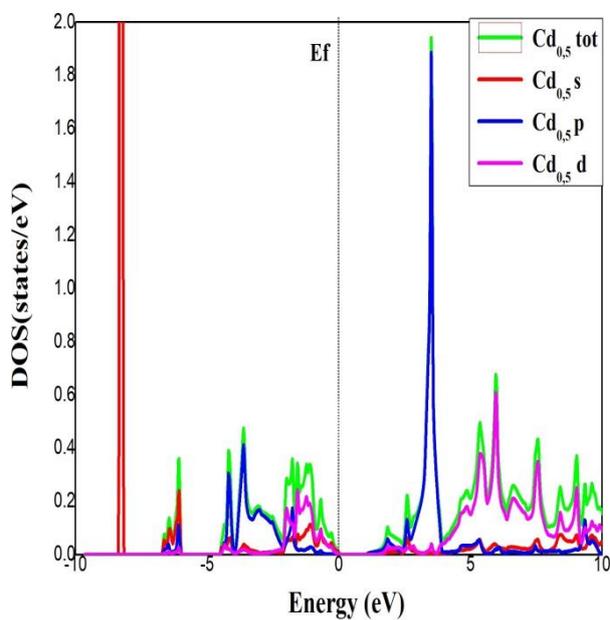


Figure III-13: Densité d'états totale du composé $Cd_{0.5}Hg_{0.5}Te$.



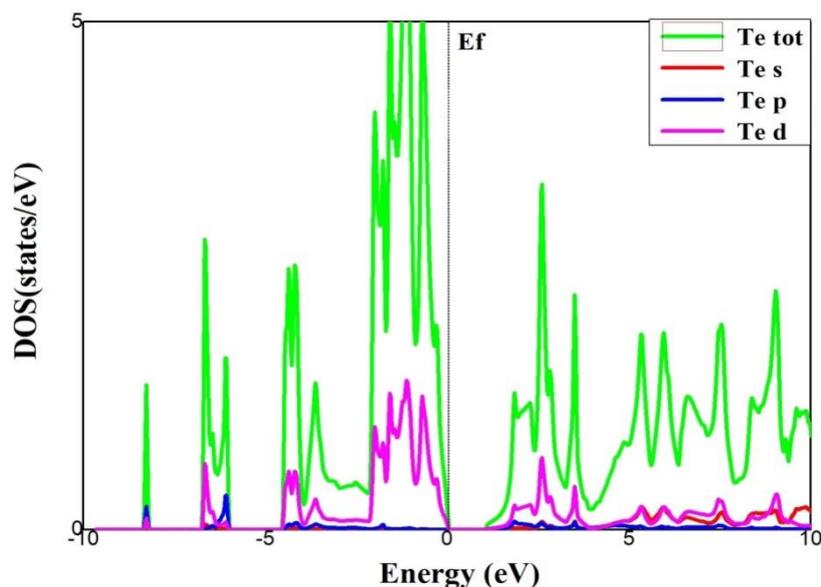


Figure III-14: Densité d'états partielle du composé $\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$.

Les Figures (III-13 et III-14) qui présentent le composé $\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$: On observe au-dessous du niveau de Fermi deux régions dans la bande de valence : la première comprise entre -10 eV à -5 eV dérivé de s-Cd et s-Hg et d-Te, la deuxième comprise entre -5 à E_f dérivé de p-Cd et p-Hg et d-Te. Pour la bande de conduction est divisée en deux régions: la région gauche à l'énergie de 2 eV à 5 eV provient de p-Cd et p-Hg et d-Te et pour la région droite à l'énergie de 5 eV à 10 eV dérivé de d-Cd et d-Hg et d-Te.

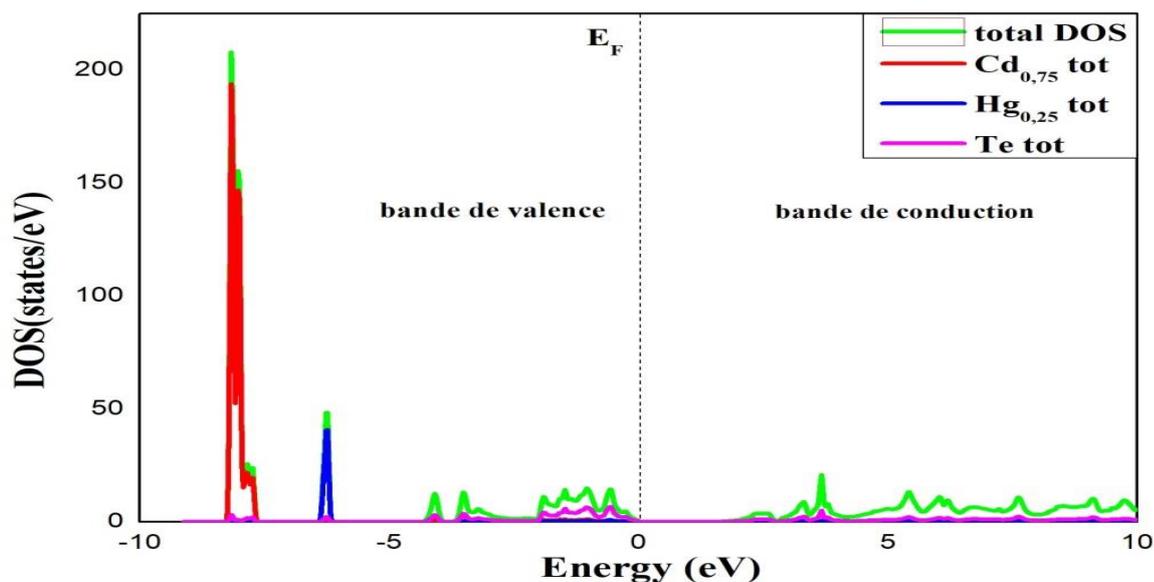


Figure III-15: Densité d'états totale du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$.

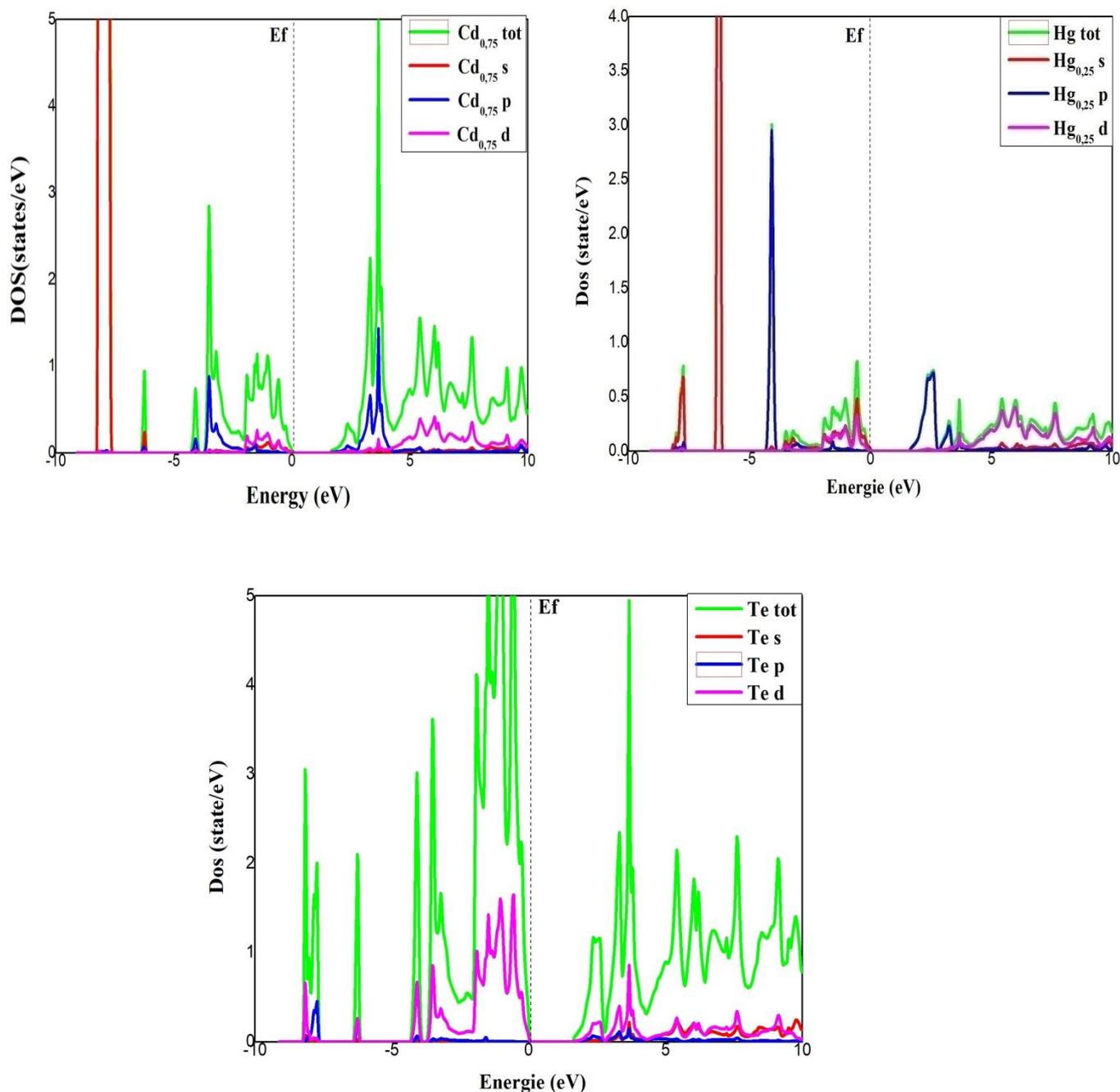


Figure III-16: Densité d'états partielle du composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$.

les Figures (III-15 et III-16) représentés le composé $\text{Cd}_{0.75}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$: On observe au-dessous du niveau de Fermi trois régions dans la bande de valence : la première comprise entre -9 eV à -5 eV dérivé de s-Cd et s-Hg et d-Te, la deuxième comprise entre -4.5 eV à -2.5 eV dérivé de p-Cd et p-Hg et d-Te, la troisième région comprise entre -2.5 eV à E_f dérivé de d-Cd et s-Hg et d-Te. Pour la bande de conduction est divisée en deux régions : la région

gauche à l'énergie de 2 eV à 4.5 eV provient de p-Cd et p-Hg et d-Te et pour la région droite à l'énergie de 4.5 eV à 10 eV dérivé de d-Cd et d-Hg et d-Te.

2.2.3 Densité de charge électronique

Pour calculer l'électronégativité dans un alliage ternaire $Cd_xHg_{1-x}Te$, On a 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 » [22].

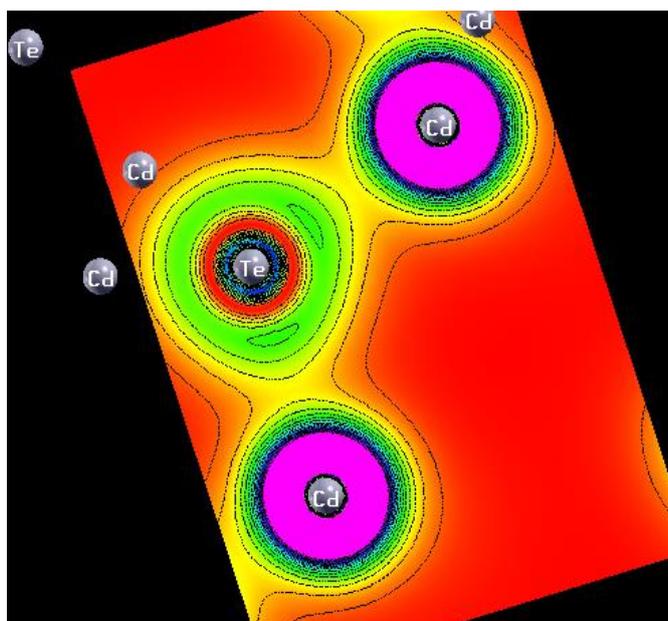
La formule est :

$$\text{Électronégativité} = 1/2 (xC(1-x) HgTe)[24]$$

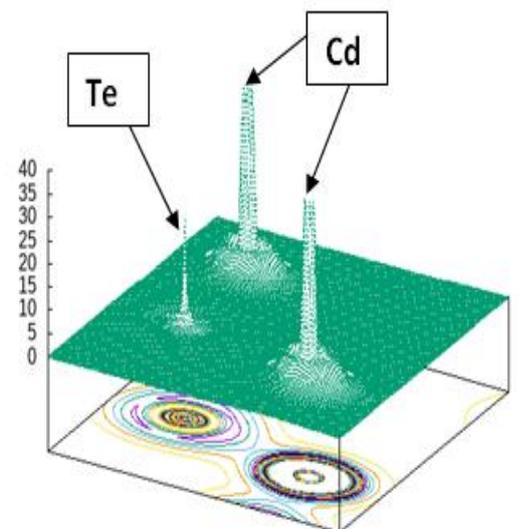
L'électronégativité est calculée en faisant la moyenne des électronégativités de chaque élément présent dans l'alliage.

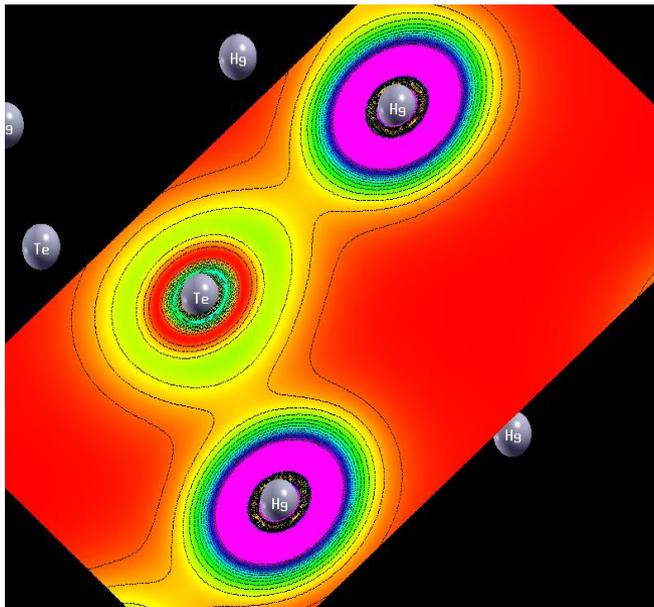
Pour détecter le type de liaison dans un alliage ternaire $Cd_xHg_{1-x}Te$ à partir de l'électronégativité, d'électronégativité entre les éléments de l'alliage .Si la différence est inférieure a 0.5, la liaison est probablement covalente. Si la différence est supérieure à 1.7, la liaison est susceptible d'être ionique. Toute différence entre 0.5 et 1.7 est susceptible d'être une liaison covalente polaire.

La densité de charges électroniques centrées autour de chaque atome.



(1)





(2)

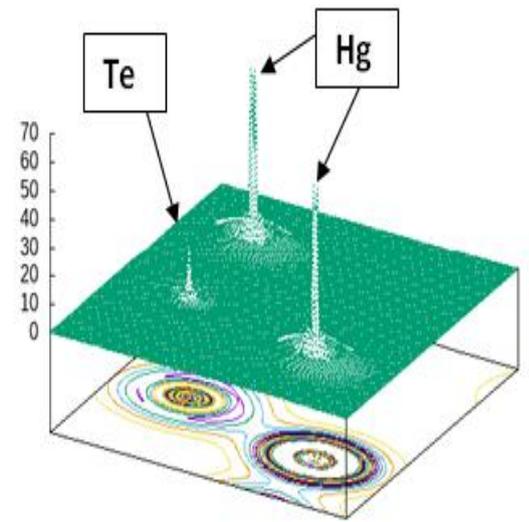
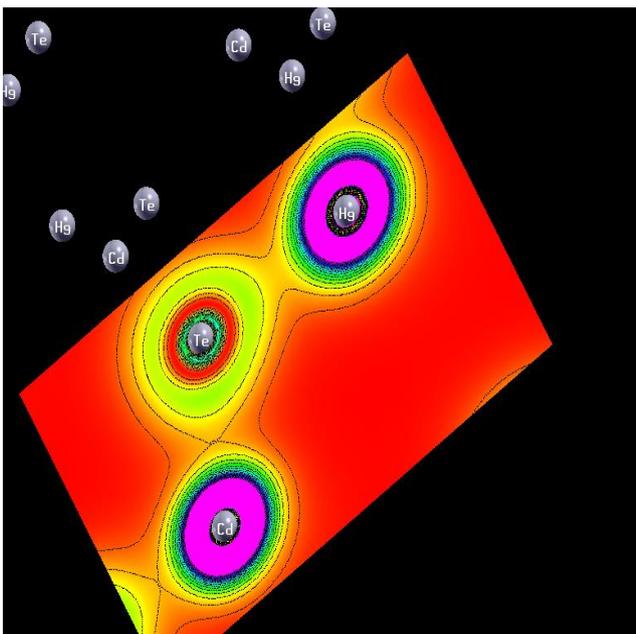
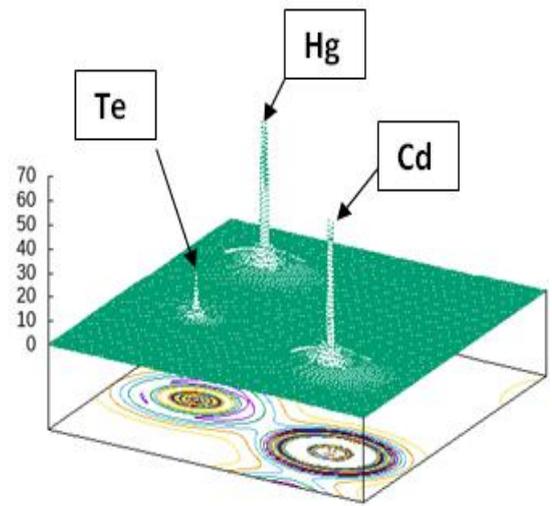
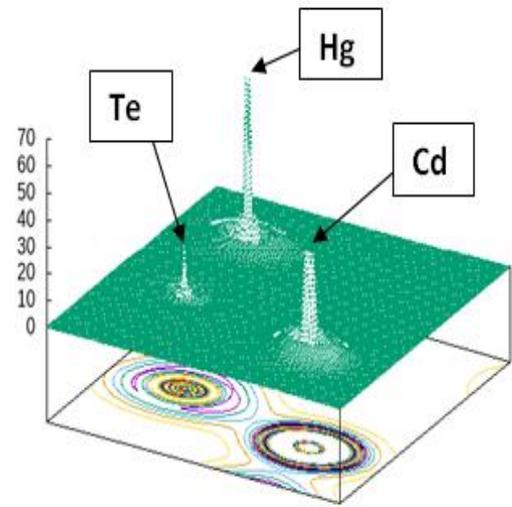
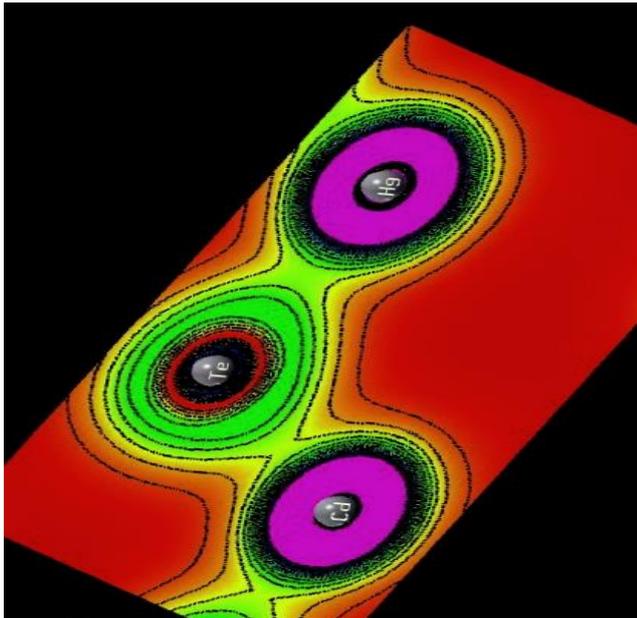


Figure III-17: Densité de charge électronique de CdTe (1) et HgTe (2).

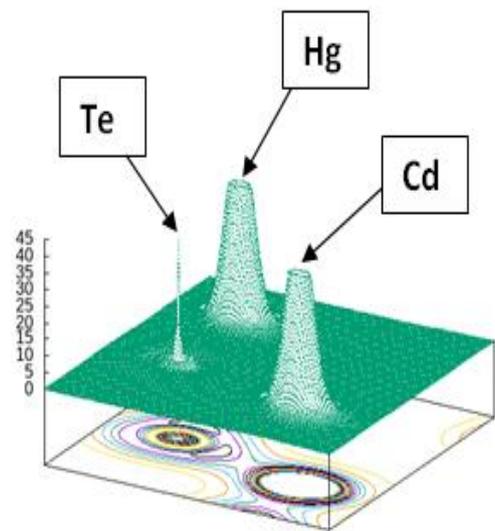
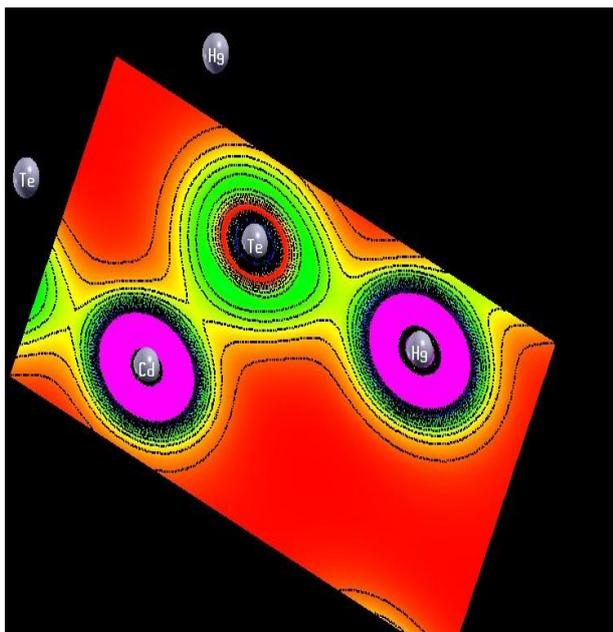


(3)





(4)



(5)

Figure III-18: Densité de charge électronique de $\text{Cd}_{0.25}\text{Hg}_{0.75}\text{Te}$ (3) $\text{Cd}_{0.5}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$ (4) $\text{Cd}_{0.75}\text{Hg}_{0.25}\text{Te}$ (5).

Donc le type de liaison dans le composé CdHgTe et probablement une liaison covalente polarisée. La différence d'électronégativité entre Cd (2.15) et Hg (2.30) est de 0.15, et la différence entre Hg (2.30) et Te (2.20) est de 0.10. Ces deux différences se situent entre 0.5 et 1.7, ce qui indique une liaison covalente polarisée.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électronique des alliages binaires et ternaires, et obtenu des résultats théorique pour les estimations (GGA et GGA-mbj) en utilisant le code WIEN2K, a également été calculé le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' . Le calcul des structures de bande confirme la nature du gap des composes étudiés et les densités d'états (DOS) nous ont permet de caractériser les différents schémas de contribution des états électroniques aux matériaux étudiés. Et le bon accord que nos calculs donnent avec les résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans la littérature, il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet une bonne prédiction des propriétés physiques des matériaux.

Référence

- [1] Blaha P, Schwaerz K, Madsen H, Kvasnicka D, and Luitz J, 2001. “WIEN2K”, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties ,Karlheinz Schwarz, Techn. Universityat Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 .
- [2] Langreth D. C. and Perdew J. P. 1980, “Generalized Gradient Approximations for Exchange”, Phys. Rev. B 21, 5469.
- [3] Bakhtiar U, Ahmed A, Shaari F, El Haj H, Mohammed B, 2014, “ Study of wurtzite and zinblendGaN/InN based solar cells alloys: First-principles investigation within the improved modifiedBecke–Johnson potential”, Solar Energy ; Vol. 107, p543-552.
- [4] Schleife A, Fuchs F, Furthmüller J, and Bechstedt F, 2006, “First-principles study of ground-and excited-state properties of polymorphs”,Phy. Rev. ; 73, 245212.
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [6] S.N. Grinyaev and S.G kataev, Physica B191 317 (1993).
- [7] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57 2257 (1998).
- [8] Z.W.Lu, D. Singh, H. Krakauer, Phys. Rev. B39 10154 (1989).
- [9] I. Khan, F. Subhan, I. Ahmad and Zahid Ali, Journal of Physics and Chemistry of Solids 83 75 (2015).
- [10] O.M. Madelung, Semiconductors: Data Handbook, third ed., Springer, Berlin, (2004).
- [11] F. El Haj Hassan, B. Al Shafaay, H. Meradji, S. Ghemid, H. Belkhir, M. Korek, Phys. Scr. 84.065601. (2011).
- [12] A. Werner, H.D. Hochheimer, K. Strossner, Phys.Rev.B28.3330. (1983).
- [13] X. Chen, X.Hua, J.Hu, J.M.Langlois, W. A. Goddard, Phys. Rev. B 53 1377 (1996).
- [14] K. H Hellwege, O.Mandelung, Landolant-Börnstein Semiconductors, physics of Group IV Elements and and III-V Compounds New Series, Group III, vol. 17, Pt, Springer- Verlag, Berlin, (1982).
- [15] J.H. Yang, S. Chen, W.J. Yin, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Phys. Rev. B 79 245202 (2009).
- [16] Gang Wang, Song Wu, Zhao-HuaGeng, Song You Wang and Liang-Yao Chen, Journal of the Korean Physical society, 56, 1307 (2010).
- [17] F. Boutaiba, A. Zaoui, and M. FarhatSuperlatticesand Microstructures 46 823 (2009).
- [18] Benson, J.D et MartinKa 2008,M. Modeling of the structural proprieties of Hg1-xCdxTe

- [19] Lalitha, S, Karazhanov, S. Z., Ravindran, P., Senthilarasu, S., Sathyamoorthy, R., &Janabergenov, J,2007, “Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films” , Physica B: Condensed Matter, 387(1-2), 227-238.
- [20] Vegard L, Vegard, Z,1921, “Die konstitution der mischkristalleund die raumfüllung der atome ” ,Phys. 5 (1921) 17.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham, Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [22] L. Pauling, The nature of chemical bond, Ithaca, New-York (1960).
- [23] F. KADARI, thèse Doctorat, Université IBN KHALDOUN DE TIARET, (2018-2019)
- [24] <https://www.nagwa.com/fr/explainers/896120791760/>

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques de ternaire de CdHgTe. Cet alliage occupe une place majeure dans le domaine de l'infrarouge en général et de l'imagerie et de la vision nocturne en particulier, en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k. Nous avons utilisé l'approximation gradient généralisé GGA, et pour performer le calcul des gaps nous avons utilisé l'approximation mBj.

En examinant les résultats obtenus à travers les calculs effectués sur les propriétés de l'état fondamental des composés binaires, comportant l'énergie totale, le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , nos calculs présentent un bon accord avec les données théoriques et expérimentales trouvées dans la littérature, ce qui confirme la puissance et la validité de la méthode utilisée.

Notre travail a été divisé en deux sections : la première section concerne l'étude détaillée des propriétés structurales, électronique des éléments binaires CdTe, HgTe. La deuxième partie a été concernée l'étude, des alliages ternaires CdHgTe avec les constatations : $x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$ pour les mêmes propriétés.

Pour les propriétés structurales, les valeurs calculées des paramètres des réseaux équilibrent des modules de compressibilité et leur premier dérivé se soit avéré en accord avec celles obtenus par autres théorique.

La structure est étudiée pour donner plus d'informations sur le caractère électronique de ces matériaux, cette étude a révélé que les composés CdTe présente un gap direct 0.78811 eV d'énergie au point de haute symétrie Γ HgTe et possèdent un gap 0.78487 eV concernant la structure de bande des composant CdHgTe en utilisant les deux approches GGA, mbj.

Et pour la densité d'état comptabilise le nombre d'état électronique ayant une énergie donnée, la densité d'état total permet par exemple d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau de plus pour chaque atome on définit une sphère de rayant donne de type s, p, d ou f on obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettant de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Conclusion Générale

On a étudié la densité de charge électronique comme on a constaté pour les binaire et l'alliage ternaire avec les constatations a le même comportement la distribution de charge est du cote polaire covalente.

A la fin de travail on peut dire que les résultats obtenus serrant certainement exploitable pour l'interprétation des futures données expérimentales et même comparable avec d'autres travaux.

Résumé

La méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Nous permet d'étudier les propriétés structurales, électronique des composants $Cd_xHg_{1-x}Te$ en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et aussi l'approximation de Becke-Johnson (mbj). Les propriétés structurales calculées telles que paramètres de maille, la module de compressibilité et sa dérivé sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Les résultats obtenus pour la structure de bande et la densité d'état (DOS) montrant que le composant HgTe présent un caractère métallique, et pour l'étude de la densité de charge montrant d'un type covalente.

Mots clés: Alliage $Cd_xHg_{1-x}Te$, DFT, propriétés structurales, propriétés électroniques, GGA, mbj.

Abstract

The augmented plane wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT). Allows us study the structural, electronic properties of the $Cd_xHg_{1-x}Te$ components using the generalized gradient approximation (GGA) and also the Becke-Jonson approximation (mbj). The calculated structural properties such as lattice parameters, the bulk modulus and its derivative are in good agreement with the theoretical and experimental data available in the literature.

The results obtained for the band structure and the density of state (DOS) showing that the HgTe component has a metallic character, and for the study of the charge density showing a covalent type.

Keywords: $Cd_xHg_{1-x}Te$, DFT, structural properties, electronics properties, GGA, mbj.

ملخص

طريقة موجة المستوى المعزز (FP-LAPW) على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) يسمح لنا بدراسة الخصائص الهيكلية و الالكترونية لمكونات $Cd_xHg_{1-x}Te$ باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) و أيضا تقريب Becke-Johnson (mbj). تتوافق الخصائص الهيكلية المحسوبة و مشتقاتها بشكل جيد مع البيانات النظرية و التجريبية المتوفرة في الأدبيات . أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها لهيكل النطاق و كثافة الحالة (DOS) أن مكون HgTe له صفة معدنية , وبالنسبة لدراسة كثافة الشحنة تظهر النوع التساهمي .

الكلمات المفتاحية: سبيكة , $Cd_xHg_{1-x}Te$, DFT , الخصائص التركيبية , الخواص الالكترونية , GGA , mbj .