

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

العلمي والبحث وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

عمار ثلجي بالاغواط جامعة

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

### MEMOIRE DE MASTER

**Domaine:** Sciences de la Matière  
**Filière :** Physique  
**Option :** Physique des matériaux Couches Minces

Présenté par

MERAKCHI Messaouda

### THEME

**Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des composés chalogénures de Béryllium Be X (X=S, Se, et Te).**

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr.LAAGOUN Ibrahim	MCB	Président
Mr.BOUCHENAFI Mohamed	MAA	Examineur
Mr.MAABED Said	MAA	Examineur
Mr.MEBARKI Hanifi	MAA	Encadreur

Promotion 2016/2017

# Dédicaces

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et  
Source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me  
voir réussir, à toi mon père **Elhadj Hamid**.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon  
coeur, ma vie et mon bonheur ; ma mère **Aicha** que j'adore.*

*A tous mes frères et mes soeurs : **Kadi, Fatima, fatna et Fatima.K** et les  
enfants **Majdo, Amouna, Auicha et H.Mohemed**.*

*Et à toute ma famille **Merakchi et Lghatt**.*

*A mon grand père **Elhadj tayabe** et mes deux grandes mères  
Aux personnes qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont  
accompagnée durant mon chemin d'études : **Khadidja, Kheira, Dalal,  
Zoulikha, Om Amer, Souad, Yesmin, Fatima, Fadila, Dounia, Hadjira,  
Asmaa et Fatna ...***

*Et je dédie ce travail a mon fiancé **Hosin***

*À tous les étudiants de la promotion 2016/2017*

*Option : **PHYSIQUE des Couche mince et Matériaux...***

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...*

**MASSAOUDA...**

## **Remerciements**

*Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire Monsieur **MEBARKI Hanifi**, Maître Assistant-A à l'Université de Laghouat. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **LAAGONN Ibrahim**, Maître de Conférences-B à l'Université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, et Monsieur **BOUCHENAFI Mohamed** Maître Assistant-A à l'université de Laghouat, et Monsieur **MAABED Said** Maître Assistant -A à l'université de Laghouat pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.*

*Mes plus sincères remerciements tous mes enseignants du Département **DÈS SCIENCES DE LA MATIÈRE** qui ont fortement enrichi ma formation. Sans oublier mes amis de la section 2ème année Master physique des couches minces et des matériaux,*

*Enfin, je remercie ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

<b>ZnS</b>	Zinc Blende.
<b>CFC</b>	Cubique à faces centrés.
<b>E<sub>g</sub></b>	Bande interdite.
<b>LEDs</b>	Diode électroluminescentes.
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale.
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité de spin locale.
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé.
<b>E<sub>xc</sub></b>	Energie d'échange-corrélation.
<b>E<sub>F</sub></b>	Energie de Fermi.
<b>APW</b>	Onde plane augmentée.
<b>FP-LAPW</b>	Ondes planes augmentées linéarisées.
<b>MT</b>	Muffin- Tin.
<b>PBE</b>	Perdew-Burke et Enzerhof.
<b>mBJ</b>	Beck et Johnson modifié.
<b>DOS</b>	Densité d'états.

# TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	i
LISTE DES FIGURE .....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	iv
INTRODUCTION GENERALE .....	1

## Chapitre I : Généralité

I.1 Introduction .....	3
I.2 Les semi-conducteurs de type II-VI .....	3
I.3 Les chalcogénures de béryllium .....	4
I.4 les structures cristallographiques .....	5
I.4.1 La structure Zinc Blende (ZnS) type B3 .....	5
I.4.2 La structure hexagonale compacte NiAs type B8 .....	5
I.5 Propriétés Electroniques .....	6
I.6 Applications industrielles et enjeux économiques .....	8
Références bibliographiques du chapitre I .....	9

## Chapitre II : Cadres théoriques (DFT, FP-LAPW et lecodeWIEN2K)

II.1 Introduction .....	10
II.2 Equation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal .....	10
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer .....	11
II.4 L'approximation de Hartree .....	12
II.5 Approximation de Hartree-Fock .....	13
II.6 théorème de Hohenberg et Kohn .....	14
II.7 Les équations de Kohn et Sham .....	15
II.8 L'Approximation de la densité locale (LDA) .....	16
II.9 L'Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	16
II.10 Solution de l'équation de Kohn et Sham .....	17
II.11 Le cycle auto-cohérent .....	18
II.12 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées .....	19

II.12.1	Introduction .....	19
II.12.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) .....	19
II.12.2.1	Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	19
II.12.2.2	Principe de la méthode (LAPW) .....	21
II.12.3	Les rôles des énergies de linearization .....	22
II.12.4	Développement en orbitales locales .....	22
II.12.4.1	La méthode (LAPW+LO) .....	23
II.12.4.2	La méthode (APW+LO) .....	23
II.12.5	Le concept de la méthode (FP-LAPW) .....	24
<b>II.13</b>	<b>Le Code de calculs Wien2K .....</b>	<b>25</b>
	<b>Références bibliographiques du chapitre II .....</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre III: Résultats et discussions</b>		
<b>III.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>28</b>
<b>III.2</b>	<b>Détails de calcul .....</b>	<b>28</b>
III.2.1	Tests de convergence .....	29
<b>III.3</b>	<b>Les Propriétés structurales .....</b>	<b>30</b>
III.3.1	Les Propriétés structurales des composés binaires (BeS, BeSe et BeTe) .....	30
III.3.2	La Pression de transition des composés binaires BeS, BeSe et BeTe .....	34
<b>III.4</b>	<b>Propriétés électroniques .....</b>	<b>38</b>
III.4.1	Les structures des bandes des composés binaires BeS, BeSe et BeTe .....	38
III.4.2	Densité d'états des composés binaires BeS, BeSe et BeTe .....	42
III.4.2.1	Densité d'états (DOS) de BeS .....	42
III.4.2.2	Densités d'états (DOS) de BeSe .....	43
III.4.2.3	Densités d'états (DOS) de BeTe.....	44
	<b>Références bibliographiques du chapitre III .....</b>	<b>45</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>46</b>



## LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure I-1</b>	Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour Quelques semi-conducteur. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix).	<b>4</b>
<b>Figure I-2</b>	la Structure zinc blende (ZnS) type B3.	<b>5</b>
<b>Figure I-3</b>	La structure hexagonale compacte NiAs type B8.	<b>6</b>
<b>Figure I-4</b>	Structure de bande d'énergie du : a-gap direct et b-gap indirect.	<b>7</b>
<b>Chapitre II</b>		
<b>Figure II-1</b>	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	<b>18</b>
<b>Figure II-2</b>	Représentation de potentiel Muffin-Tin « <i>MT</i> ».	<b>19</b>
<b>Figure II-3</b>	Schéma du code WIEN2k.	<b>26</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>Figure III-1</b>	la variation de l'énergie total en fonction de $R \cdot K_{max}$ pour les composés Be X (X= S, Se, Te) par l'approximation (GGA-PBE) dans la structure Zinc Blende.	<b>29</b>
<b>Figure III-2</b>	la variation de l'énergie total en fonction de $nK_{pt}$ pour les composés BeX (X= S, Se, Te) par l'approximation (PBE-GGA) dans la structure Zinc Blende.	<b>29</b>
<b>Figure III-3</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BeS dans Les deux phases zinc blende (B3) et NiAs (B8).	<b>32</b>
<b>Figure III-4</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BeSe dans les deux phases zinc blende (B3) et NiAs (B8).	<b>32</b>
<b>Figure III-5</b>	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BeTe dans les deux phases zinc blende (B3) et NiAs (B8).	<b>32</b>
<b>Figure III-6</b>	la variation de différence d'enthalpie en fonction de la pression calculée par GGA-PBE.	<b>36</b>
<b>Figure III-7</b>	la variation de différence d'enthalpie en fonction de la pression calculée par GGA-PBE.	<b>36</b>
<b>Figure III-8</b>	la variation de différence d'enthalpie en fonction de la pression calculée par GGA-PBE.	<b>37</b>

<b>Figure III-9</b>	La première zone de Brillouin dans le cas des structures de type zinc blende.	<b>38</b>
<b>Figure III-10</b>	La structure des bandes de BeS, calculé par l'approximation GGA-PBE et mBJ.	<b>39</b>
<b>Figure III-11</b>	La structure des bandes de BeSe, calculé par l'approximation GGA-PBE et mBJ.	<b>39</b>
<b>Figure III-12</b>	La structure des bandes de BeTe, calculé par l'approximation GGA-PBE et mBJ.	<b>40</b>
<b>Figure III-13</b>	la densité d'états (DOS) de BeS, calculée par l'approximation GGA-PBE.	<b>43</b>
<b>Figure III-14</b>	la densité d'états (DOS) de BeSe, calculées par l'approximation GGA-PBE.	<b>43</b>
<b>Figure III-15</b>	la densité d'états (DOS) de BeTe, calculées par l'approximation GGA-PBE.	<b>44</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau I.1</b>	Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude. (Colonnes II et VI en gras).	<b>3</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau III.1</b>	Les Paramètres constitutifs des composés BeX (X= S, Se, Te) utilisés dans nos calculs dans les deux structures Zinc Blende et NiAs par l'approximation GGA-PBE.	<b>30</b>
<b>Tableau III.2</b>	Les propriétés structurales de BeS ,BeSe et BeTe; paramètre du maille ( $a$ ), rapport ( $c/a$ ), le module de compressibilité B et sa dérivée B' calculé par GGA-PBE.	<b>34</b>
<b>Tableau III.3</b>	Les pressions de transition ( $P_T$ ) et leur volumes correspondants ( $V_T$ ) des structures zinc blende(B3) et NiAs (B8) pour BeS, BeSe et BeTe.	<b>37</b>
<b>Tableau III.4</b>	Les énergies de gap de BeS, BeSe et BeTe calcul par GGA-PBE et mBJ.	<b>42</b>

# **Introduction**

## **Générale**

## Introduction générale

Dans le domaine des semi-conducteurs, les dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques (Semi-conducteurs à large bande interdite, composés à base de nitrure de type GaInNAs, etc.). Dans le même temps, toute une ingénierie s'appuyant sur le progrès des techniques de fabrication et les connaissances acquises sur les propriétés fondamentales des semi-conducteurs s'est développée et a acquis en maturité : réalisation de cristaux photoniques, émetteurs à photon, diodes laser (LD), diodes électroluminescentes (LED) [1-3], etc.

Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

Les chalcogénures de Béryllium Be-VI tels que BeS, BeSe et BeTe fournissent des aspects intéressants pour l'investigation de la physique fondamentale, car ils présentent une liaison covalente et réduisent la polarité des éléments [4].

Le but de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales et électroniques de composés BeX (X= S, Se, Te) à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le mémoire s'organise autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente revue bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés BeX (X= S, Se, Te) et décrire leurs propriétés physiques générales et les applications industrielles et enjeux économiques

Le deuxième chapitre on présente le cadre théorique, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente la méthode ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de composés BeX (X= S, Se, Te). Nous avons également décrit l'approximation utilisée dans cette mémoire, ainsi que le code Wien2k.

Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Pour chaque matériau, une étude de convergence. Les propriétés visées dans cette étude sont les propriétés structurales, la pression de transition avec deux phase (Zinc blende (B3) et NiAs (B8)) et les propriétés électroniques (le gap et la densité d'états).

Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

## Références bibliographique

- [1] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [2] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244.
- [3] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, (1998) 2257.
- [4] A. BOUMAZA. Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI. Thèse Doctorat en Physique de la matière condensée. Université d'Annaba, (2014). 80 p.

# **Chapitre I**

## **Généralité**

# Chapitre I : Généralité

## I.1 Introduction

Les semi-conducteurs désignent les matériaux capables de relayer du courant électrique en ayant des propriétés physiques à mi-chemin entre le métal et l'isolant. Ce sont des éléments essentiels de l'électronique et de l'informatique modernes puisqu'ils permettent de contrôler à la fois la direction du courant et son intensité [1].

Les propriétés des semi-conducteurs, dépendent fortement de leur pureté, de l'orientation et des irrégularités de leur structure, de la température et d'autres entités physiques et chimiques. Ces propriétés représentent leur avantage principal, puisqu'elles à l'origine de la fabrication de la plupart des composants électroniques et optoélectroniques ayant des caractéristiques très diversifiées. La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments de la colonne du tableau périodique IV (Si, Ge,...) aux composés de plusieurs colonnes tels que : binaires, ternaires et quaternaires II-VI (CdTe, ZnS,...), III-V (GaAs, InP,...) et IV-IV (SiGe, SiC,...).

Parmi Les semi-conducteurs binaires les plus courants, les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) un gap supérieur à 2 eV [2-3]. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

## I.2 Les semi-conducteurs de type II-VI

Les matériaux Zn-VI et Be-VI sont des matériaux semi-conducteurs du type II-VI constitués du zinc qui se trouve dans la colonne IIB et du béryllium qui se trouve dans la colonne IIA et d'un chalcogène de la colonne VIB qui pourrait être S, Se ou bien Te, comme il est illustré dans le Tableau [I.1].

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

(Colonnes II et VI en gras).

I-A-B	<b>II-A-B</b>	IIIB	IVB	VB	<b>VIB</b>	VIIB
Li <sup>3</sup>	<b>Be<sup>4</sup></b>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>
Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	<b>S<sup>16</sup></b>	Cl <sup>17</sup>
Cu <sup>29</sup>	Ca <sup>20</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	<b>Se<sup>34</sup></b>	Br <sup>35</sup>
Ag <sup>47</sup>	Zn <sup>30</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	<b>Te<sup>52</sup></b>	I <sup>53</sup>
Au <sup>79</sup>	Cd <sup>48</sup>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>
	Hg <sup>80</sup>					

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

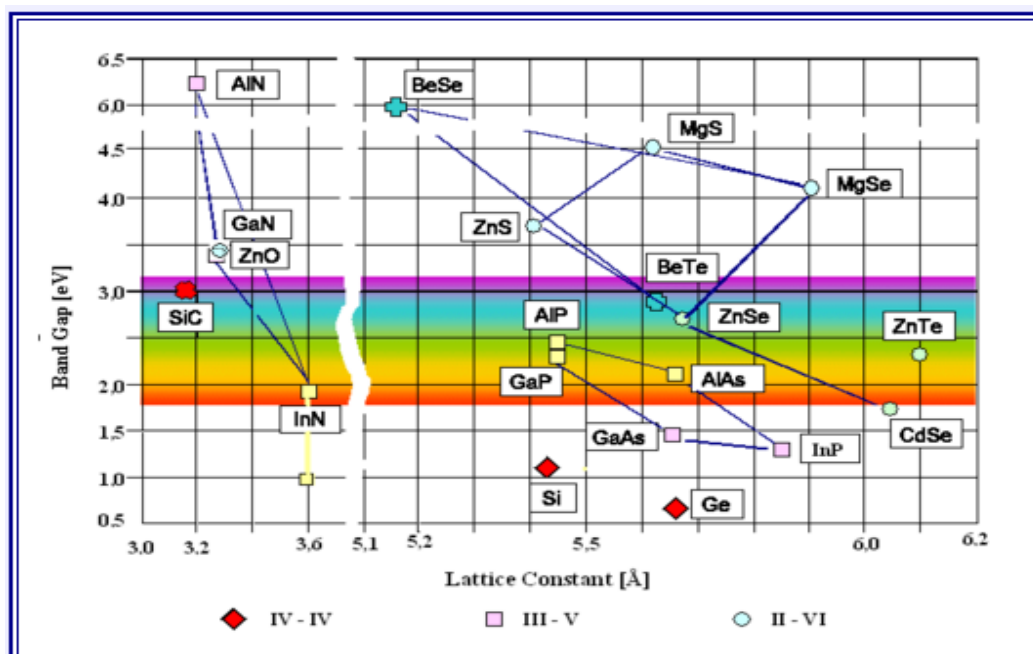
vont alors s'hybrider pour former des liaisons inter-atomiques de type  $sp^3$  où chaque cation (élément II) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anion (élément VI) et réciproquement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [4]. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II.

### I.3 Les chalcogénures de béryllium

Les chalcogénures à base de Béryllium  $BeX$  ( $X = S, Se, Te$ ) appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-IV qui cristallisent dans la structure zinc blende. Ces composés se caractérisent par une bande interdite de nature indirecte. Ils sont en effet de bons candidats dans le contexte des efforts déployés pour élaborer de nouveaux dispositifs optoélectroniques capables d'émettre dans les régions verte et bleue du spectre [5].

La plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV, excepté pour les chalcogénures de mercure. Tandis que les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [6].

La Figure (II-1) présente des valeurs du gap en fonction du paramètre de réseau pour quelques exemples de semi-conducteurs binaires.



**Figure I-1:** Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour Quelques semi-conducteur. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix).

## I.4 les structures cristallographiques

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines.

Les semi-conducteurs II-VI peuvent avoir plusieurs structures cristallines parmi eux c'est deux types : la structure cubique ZnS du type (B3) et la structure hexagonale compacte NiAs du type (B8), qui toutes les deux se caractérisent par une disposition tétraédrique des atomes. Les deux structures sont stables à température ambiante [7].

### I.4.1 La structure Zinc Blende (ZnS) type B3

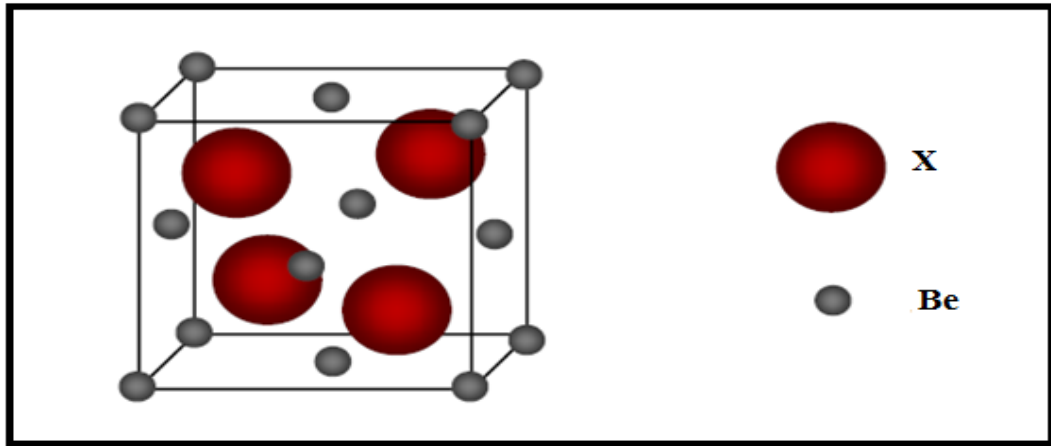
La structure du diamant peut être vue comme deux structures de cfc décalées par rapporte à l'autre d'un quart de diagonale du cube. La structure de sulfure de zinc cubique (blende) est obtenue en plaçant les atomes de Zn (Be) sur l'un des réseaux cubiques à faces centrées (cfc) et les atomes de S (X) sur l'autre, comme montre la Figure (I-2), la maille conventionnelle est cubique. Les atomes ayant les positions.

**Zn** :  $(0, 0, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  ;  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

**S** :  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  ;  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  ;  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ .

Le réseau est cfc avec quatre atomes de ZnS (BeX) par maille conventionnelle.

Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistance de l'espèce opposés aux sommets d'un tétraèdre régulier [8]; le groupe d'espace de cette forme cristalline est  $F\bar{4}3m$ .



**Figure I-2** : la Structure zinc blende ( ZnS) typeB3.

### I.4.2 La structure hexagonale compacte NiAs type B8

cette structure est déterminée par son paramètre de maille  $a$ , le rapport  $c/a$  ainsi que par le Paramètre interne  $u$  qui désigne la distance relative entre les différents plans cristallins dans direction  $c$ . dans le cas idéal  $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$  pour  $u=0$ .

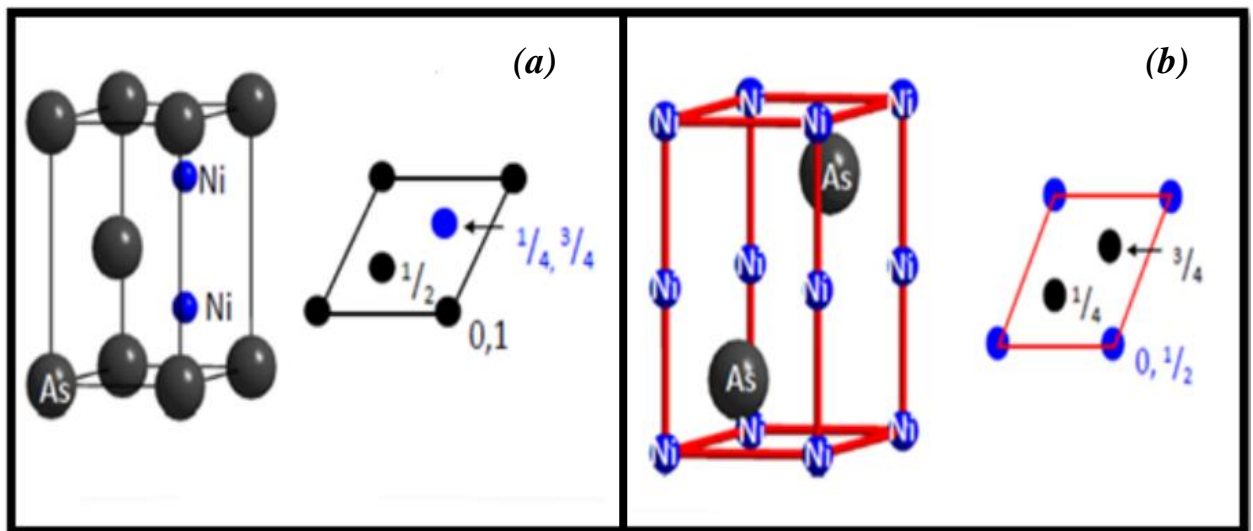
Dans cette structure, Les atomes d'arsenic (As) forment un sous-réseau Hexagonal compact (HC) dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel (Ni). Une translation de type  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4})$  conduit à la représentation de la maille origine sur Ni.

Les atomes ayant les positions:

Origine sur l'arsenic **As** :  $(0, 0,0)$   $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  ; **Ni** :  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$   $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$ . Figure **(I-3) (a)**.

Origine sur le nickel **As**:  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$   $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$  ; **Ni** :  $(0, 0, \frac{1}{2})$   $(0, 0, 0)$ . Figure **(I-3) (b)**.

La maille élémentaire de NiAs comprend deux atomes de nickel (Ni) et deux atomes d'arsenic (As). Chaque atome de nickel est entouré de six (06) atomes As formant les sommets d'un octaèdre et chaque atome de As est entouré de six atomes (06) Ni formant les sommets d'un prisme à base triangulaire. L'indice de coordination est donc six (06) pour les deux atomes Ni et As [8]. Le groupe d'espace de cette forme cristalline est  $P6_3/mmc$  (#194).



**Figure I-3:** La structure hexagonale compacte NiAs type B8.

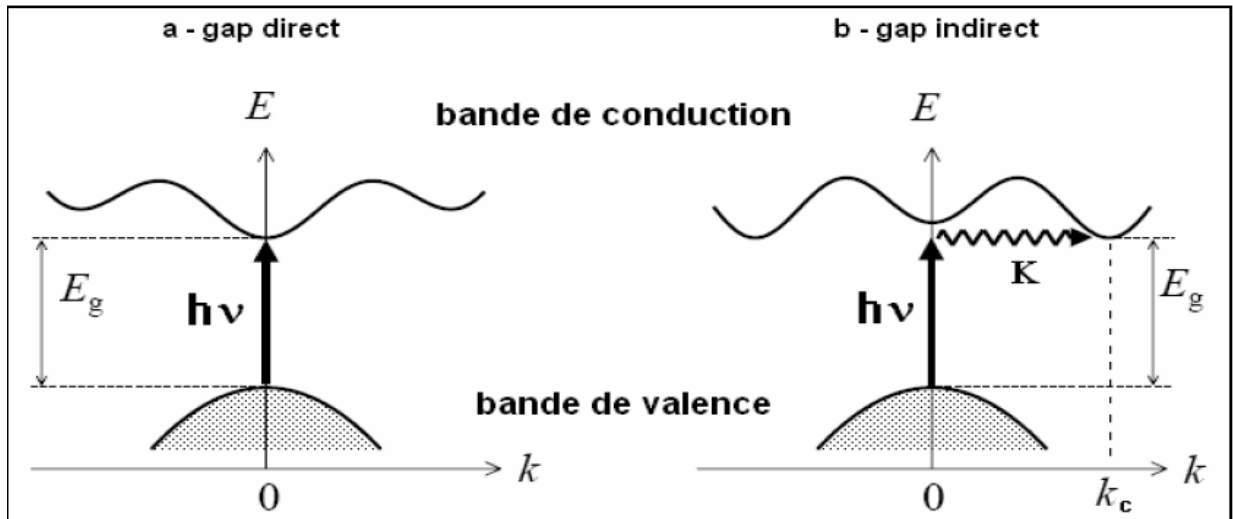
## I.5 Propriétés Electroniques

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde  $k$  dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est plus haute et la bande interdite ou le gap [9]. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite. C'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles.

Les semi-conducteurs à gap indirect, leur bande de conduction correspond à de grande masse électrons effective, donc ayant une faible mobilité Figure (I-4) [9].



**Figure I-4:** Structure de bande d'énergie du : a-gap direct et b-gap indirect.

La plaque des matériaux binaires possèdent un gap direct. Dans ce cas le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont pour un même point  $k$  de la zone Brillouin.

La largeur du gap varie en fonction de la température, généralement. Cette variation est donnée par l'équation de Varshni [10] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T+\beta)} \quad (\text{I-1})$$

Où  $E_g(0)$  est l'énergie de bande interdite pour  $T=0$  k,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres servant à décrire la variation de la bande interdite en fonction de la température.

Les semi-conducteurs II-VI sont à gap indirect et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière [11].

## I.6 Applications industrielles et enjeux économiques

Les propriétés singulières des semi-conducteur II-VI font en sorte que ces matériaux sont destinés à des applications technologiques variées telles que des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques et les LEDs. On trouve des LEDs à usage générale dans les teintes bleu, verte, jaune orange, rouge et proche infrarouge ; on construit actuellement des LEDs à émission ultraviolette et à spectre visible.

Elle s'allume de dix à cent fois plus rapidement que des sources de lumière à incandescence (~0,01 sec), dégage de faible chaleur, résistante aux chocs et vibrations, a une longue vie (10 ans) et mort «progressive».

En revanche, elle est plus chère que les technologies traditionnelles, dépend de la température et des conditions d'utilisation, a besoin d'un dispositif d'évacuation de la chaleur en cas de fonctionnement à température élevée [12].

## Référence bibliographique du chapitre I

- [1] <http://www.journaldunet.com/solutions/dossiers/pratique/semiconducteurs.shtml.0505/2014>.
- [2] Jonathan COULOMBE, thèse de doctorat, Université de Montreal (2000).
- [3] Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, 'Toute la physique', Dunod, Paris(1999).
- [4] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [5] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. litz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim and U. Lenz, (1997) Phys. Status Solidi B202: 645.
- [6] L. Bellaïche, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 54, 17568 (1996).
- [7] - H. J. Richter, "recent advances in the recording physics of thin-film media", J. Phys.D: Appl. Phys. 32, R147-R148 (1999).
- [8] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7<sup>th</sup> édition (Dunod, Paris 1998).
- [9] Nawel. BAGHDADLI étude des propriétés optoelectronique des semi-conducteurs III-V a base de Galium. Thèse magister. Tlemcen. 2009.
- [10] Fabien GUILLOT. Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrides pour l'optoélectronique infrarouge. Thèse doctora .l'Université Joseph Fourier Grenoble I.2007 Optoélectroniques des semiconducteurs III-V. thèse doctora.
- [11] P. Faller, Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg (1993).
- [12] LED- expliquée simplement. La technologie LDE. EM. 2013.

# **Chapitre II**

**Cadres théoriques**

**(DFT, FP-LAPW et le code WIEN2K)**

## Chapitre II : Cadres théoriques (DFT, FP-LAPW et le code WIEN2K)

### II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger. Les méthodes ab-initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquels repose la DFT, en discutant les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées [1].

### II.2 Equation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [2].

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.01})$$

Où :  $\Psi$  : est la fonction d'onde du cristal.

$E$  : est l'énergie de l'état fondamental du cristal.

$H$  : est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Avec  $H$  est :

$$H_{rot} = T_e - T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II.02})$$

Dans laquelle les termes  $T_e - T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement.

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{II.03})$$

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{II.04})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.05})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{II.06})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{i,k} = - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.07})$$

Avec :

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

$T_N$  : L'énergie cinétique d'un noyau.

$T_{e-e}$  : L'énergie potentielle interaction répulsive (électron- électron).

$T_{N-N}$  : L'énergie potentielle interaction répulsive (noyaux- noyaux).

$T_{e-N}$  : L'énergie potentielle interaction répulsive (noyaux - électron).

$e$  : La charge de l'électron.

$m$  : La masse de l'électron.

$M$  : La masse de noyau.

$r_i, r_j$  : définissent les positions des électrons ( $i$ ) et ( $j$ ), respectivement.

$R_k, R_l$  : définissent les positions des noyaux ( $k$ ) et ( $l$ ), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : Sont les nombres atomique des noyaux ( $k$ ) et ( $l$ ), respectivement.

L'équation de Schrödinger (II.1) contient  $3(Z+I) N$  variables ;  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Il est plus évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de la faire, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule, ce qui conduit à l'utilisation d'un certain nombre d'approximations.

## II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation qui va être introduire est celle de Born-Oppenheimer [3]. Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons ( $M_{noy} \gg m_{él}$ ), d'après cette approximation, on peut négliger leurs par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{tot} = H_e + V_{N-N} \quad (\text{II.08})$$

Tel que :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{II.09})$$

$H_e$  : est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à L'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{II.10})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\Psi_{sys}(r, R) = \chi(R) \Phi(r, R) \quad (\text{II.11})$$

Où  $\chi(\mathbf{R})$  est la fonction d'onde des noyaux et  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position  $\mathbf{R}$ . La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de position fixe des noyaux.

L'énergie du système sera :

$$E_{sys} = E_{el} + V_{N-N} \quad (\text{II.12})$$

La nouvelle équation (II.10) obtenue représente un problème à  $N$  corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus générale, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree.

## II.4 L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un

champ moyen crée par les autres électrons et noyaux [4]. Cela permet de remplacer le potentiel du type  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.14})$$

Tel que  $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$  est l'énergie potentielle de l'électron (*i*) dans le champ de tous les noyaux (*k*).

$R_0^k$  : est la position fixe des noyaux (*k*).

$V_i(r_i) \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  est le champ effectif de Hartree.

L'équation (II.14) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II.15})$$

Où  $V(r)$  est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3) \dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{II.16})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{II.18})$$

$$H_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.19})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.20})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree, pour corriger ce défaut, Fock [5], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, en utilisant une autre approximation dite Hartree-Fock.

## II.5 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [5] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe « d'exclusion de Pauli » pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique  $\varphi$  comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonction d'onde mono-électronique.

$$\varphi_e = \varphi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1 & r_1 & \varphi_1 & r_2 & \dots & \varphi_1 & r_n \\ \varphi_2 & r_1 & \varphi_2 & r_2 & \dots & \varphi_2 & r_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n & r_1 & \varphi_n & r_2 & \dots & \varphi_n & r_n \end{vmatrix} \quad (\text{II.21})$$

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

Le système d'équation (II.20) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restes difficiles.

## II.6 Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électron est fonction de sa densité électronique [6]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [7].

Le Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [7]. Ces derniers montrent que l'énergie total  $E$  d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons  $\rho(\mathbf{r})$ .

$$E = E(\rho) \quad (\text{II.22})$$

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | T_e + V_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.23})$$

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \text{MIN } E(\rho) \quad (\text{II.24})$$

Reste à déterminer  $F_{HK}[\rho]$ . Formellement :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

Où :  $T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est le terme d'interaction électrons- électrons. Comme les expressions de  $T$  et  $V_{ee}$  n'étaient pas connus, Kohn et Sham ont proposé les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) = T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \quad (\text{II.26})$$

$T_s[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

$V_c[\rho(r)]$  est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree- Fock.

$$V_{ee}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) = V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (\text{II.27})$$

$V_H[\rho(r)]$  est la composante de Hartree de l'énergie.

$V_x[\rho(r)]$  est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree. Donc

$$\begin{aligned} E_{ee}[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + V[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \\ &= T_s[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

Tel que

$$E_{xc}[\rho(r)] = V_c[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \quad (\text{II.29})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (\text{II.30})$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prises en compte dans  $T_s$  et  $E_H$ .

On en déduit les équations de Kohn et Sham [8] qui permettent de résoudre le problème.

## II.7 Les équations de Kohn et Sham

D'après Kohn et Sham [8], la résolution de l'équation de Schrödinger pour une seule particule s'écrit comme suivant :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.31})$$

Tel que

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.32})$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.33})$$

Les  $\varphi_i$  sont les états d'une seule particule.

$$\text{Le potentiel de Hartree des électrons est : } V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d(\mathbf{r}') \quad (\text{II.34})$$

$$\text{Le potentiel d'échange et de corrélation est : } V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.35})$$

L'équation (II.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (II.32). Les fonctions d'ondes alors obtenus n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de  $N$  équations type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

## II.8 L'Approximation de la densité locale (LDA)

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [9], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.36})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.37})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin locale (LSDA : local de spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.38})$$

## II.9 L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais ils y avaient des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.39})$$

La GGA est donnée par différentes para-métrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [10].

## II.10 Solution de l'équation de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.32) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{II.40})$$

Où les  $\Phi_j(r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{ij} - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.41})$$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.32).

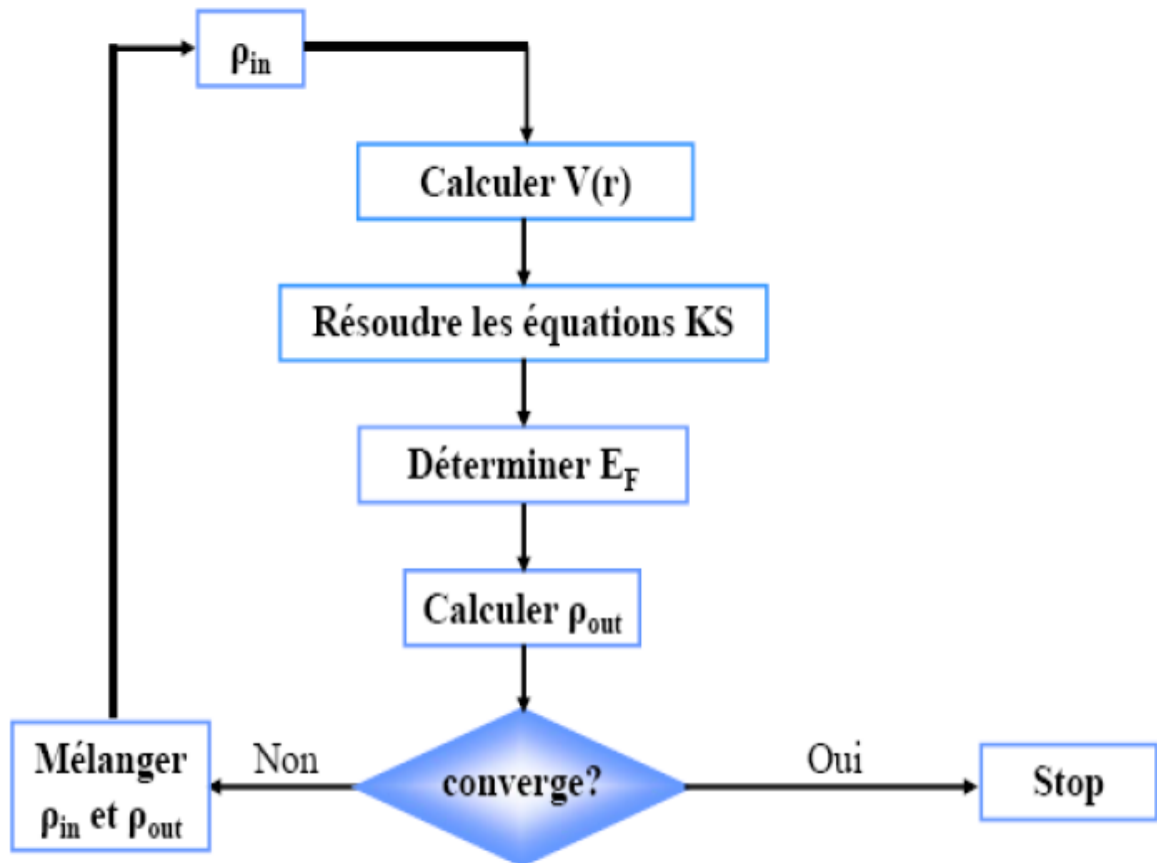
Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^i = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.42})$$

Où  $i$  représente la  $i^{ème}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée [11].

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent.

## II.11 Le cycle auto-cohérent



**Figure II-1:** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes [12], voir la figure (II-1).

- 1- Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
- 2- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- 3- Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- 4- Calculer la nouvelle densité.
- 5- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- 6- Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo-potentiel, la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

## II.12 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### II.12.1 Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudo-potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP-LAPW) [13].

### II.12.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

#### II.12.2.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » ( $MT$ ) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère  $MT$  de rayon  $R_{\alpha}$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère  $MT$  et ondes planes dans la région interstitielle [14] Figure (II-2).

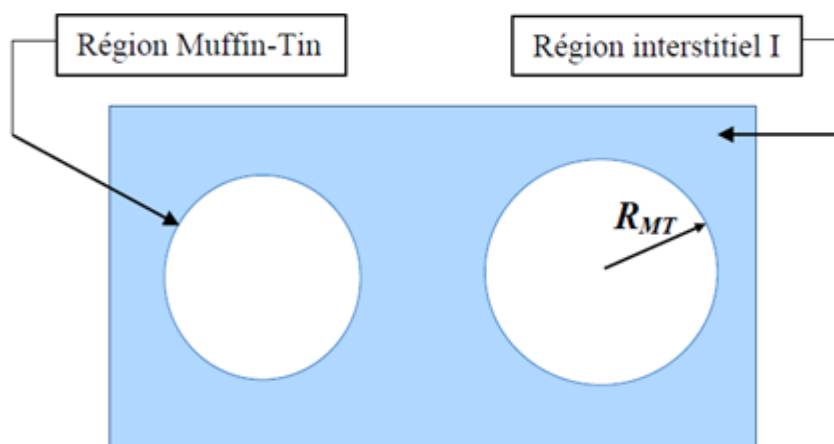


Figure II-2: Représentation de potentiel Muffin-Tin « $MT$ ».

Alors la fonction d'onde  $\varphi(\mathbf{r})$  est de la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Où  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère  $MT$ ,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U(r) = 0 \quad (\text{II.44})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.44) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.45})$$

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.45) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  à la surface de la sphère  $MT$  les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, on trouve que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_{Gji} (|k + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.46})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, indiquées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.44). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(\mathbf{R}_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [15] et par Andersen [16]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\varphi(\mathbf{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### II.12.2.2 Principe de la méthode (LAPW)

La méthode LAPW [17] est une méthode destinée à résoudre les équations de **Kohn** et **Sham** pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r})$ .

Les fonctions  $U$  sont définies exactement comme dans la méthode (APW) avec  $E_l$  fixe équation (II.45). La dérivée de  $U_l$  par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.47})$$

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

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l$ . On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté vibrationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + \mathbf{0}((E - E_l)^2) \quad (\text{II.49})$$

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

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et  $(E - E_l)^4$ , respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de  $E_l$ .

Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW). En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère  $MT$  ne se posera pas dans la méthode (LAPW).

**Takeda** et **Kubler** [18] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_l$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (FP-LAPW) standard. **Singh** [19] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### II.12.3 Les rôles des énergies de linéarisation

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

Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$  [20].

### II.12.4 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode (LAPW) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales  $4f$  et les métaux de transition [21].

C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### II.12.4.1 La méthode (LAPW+LO)

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. **Singh [19]** a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

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

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis comme étant les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  et  $U_l(r, E_l)$  et  $\dot{U}_l(r, E_l)$  sont les fonctions radiales et de leurs dérivées qui correspondent aux coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  respectivement.

#### II.12.4.2 La méthode (APW+LO)

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

**Sjösted, Nordström et Singh [19]** 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 vibrationnelle 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 :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

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

### II.12.5 Le 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) [22] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «Full-Potential» Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [13] depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne (Autriche).

## II.13 Le Code de calculs Wien2K

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [13].

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants figure (II-3) qui est liés par C. Shell Script :

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

**LSTART:** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, 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 auto-cohérent 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 à partir de la densité.

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

**LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.

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

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ( $R_{mt} \times k_{max}, G_{max}$  et  $N_{kpt}$ ).

Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul.

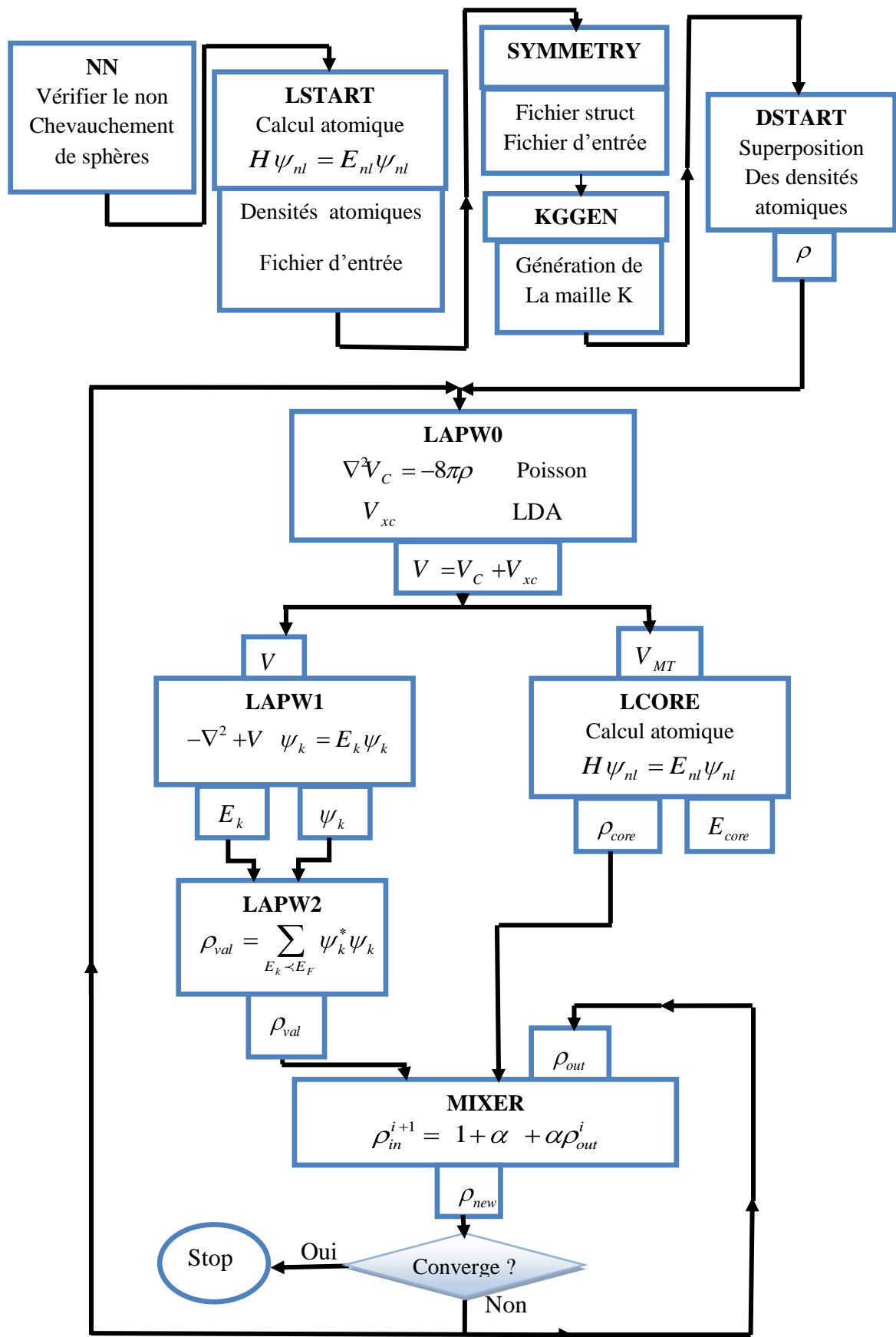


Figure II-3 : Schéma du code WIEN2k.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] S.LARDJANE. Études des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au cobalt. Thèse Doctorat. Université de Technologie BELFORT-MONTBELIARD, 2014.154p.
- [2] E.Schrodinger. The Physical Review, 28, (1926), 1049.
- [3] M.Born, J.R.Oppenheimer, Ann. Phys, 87 (1927) 457.
- [4] D.R.Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [5] V.Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930) ; 62, 795 (1930).
- [6] L.H.Tomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [7] P.Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] L.J.Sham, W. Kohn, Pyhs. Rev 145 (1966) 561.
- [10] J.P.Perdew, J.A.Chevory, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.A.Perderson, D.J.Singhand C.Fiolhais, phys Rev. B. 46 (1992) 6671.
- [11] K.BOUBENDIRA. Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires All-xBxP , All-xBxAs , All-xBxSb. Thèse Doctorat en physique de la matière condensée. Université Annaba, 2015.82p.
- [12] A.G.EL.HACHIMI. Etude électronique et magnétique des oxydes semi-conducteurs magnétique dilués cas du : ZnO, SrO, YCrO<sub>3</sub> et CeO<sub>2</sub>. Thèse de Doctorat en physique informatique. Université Mohammed V-Rabat, 2015.120p.
- [13] P.Blaha, K. Schwarz, G.K.H.Madsen, D. Kvasnicka and J.Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for calculating crystal propeties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) ,2001.
- [14] J.C.Slater, Phys. Rev.51, 846 (1937).
- [15] D.D.Koelling and G.O.Arbman, J.Phys. F5, 2041 (1975).
- [16] O.K.Anadersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [17] G.Kresse, J.Hafner and R.J.Needs, J.Phys. Condens. Matter 4, (1992) 7451.
- [18] T.Takeda and J.Kubler, J.Phys. F5, (1979) 661.
- [19] D.Singh, Phy. Rev. B43, (1991) 6388.
- [20] A. BOUMAZA. Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI. Thèse Doctorat en Physique de la matière condensée. Université d'Annaba, (2014). 80 p.
- [21] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [22] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

## Chapitre III : Résultats et Discussions

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons et nous discutons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques des composés chalcogénures de Béryllium BeX (X= S, Se, Te), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1] implémenté dans le code Wien2K [2].

Le code permet de calculer les propriétés structurales ( paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée), ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques (les structures de bande et les densités d'états totales et partielles)

Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) de Perdew -Burk Ernzerhof [3].

### III.2 Détails de calcul

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la méthode FP-LAPW l'espace est divisé en sphères Muffin-Tin qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle .Nous avons utilisé des rayons  $R_{MT}$  constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 1.9, 1.8, 1.9 et 2.1 u.a pour Be, S, Se et Te respectivement.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques avec un rayon de coupure jusqu'à  $l_{max} = 10$  autour des sites atomiques dans la région interstitielle. Après une étude de convergence sur les paramètres d'entrée qui gouvernent la fiabilité des résultats de calcul, ses paramètres sont : Le produit entre le plus petit rayon  $R_{MT}$  des sphères MT et  $K_{max}$  est le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle ( $R_{MT} \times K_{max}$ ), ce produit détermine le nombre d'ondes planes dans la région interstitiel. Le deuxième paramètre est le nombre de des points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Alors, les ondes planes sont limitées à  $R_{MT} \times K_{max} = 9$  .Pour l'intégration on a utilisé une maille de (17×17×17) points k dans la première zone de Brillouin. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est  $G_{max} = 12$ .

Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques, deux approximations, celle Perdew -Burk Ernzerhof (GGA-PBE) [3] et Tran et Blaha (mBJ) [4], Cette dernière approche notée (mBJ) fournit les meilleurs gaps.

Dans nos calculs, nous avons traité les états Be:[He] ( $2s^2$ ), S:[Ne]  $3s^2 3p^4$ , Se:[Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^4$ , Te:[Kr]  $4d^{10} 5s^2 5p^4$  comme étant des états de valence. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de  $10^{-4}$  Ryd.

### III.2.1 Tests de convergence

Avant de passer au calcul des différentes propriétés, il faut déterminer tout d'abord les paramètres de calcul. Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction de  $R.K_{max}$  ( $nK_{pt}=165$  points) et en fonction de  $nkpt$  ( $R.K_{max}=9$ ) des composés  $BeX$  ( $X= S, Se, Te$ ) en utilisant l'approximation GGA-PBE sont représentés dans la figure (III.1) et la figure (III.2) dans la structure Zinc Blende respectivement. Un test de convergence est une étude de la variation de l'énergie du système en fonction d'un paramètre d'entrée quelconque, avec un critère de choix des paramètres qui est la tolérance d'énergie  $\frac{\Delta E}{E}$ .

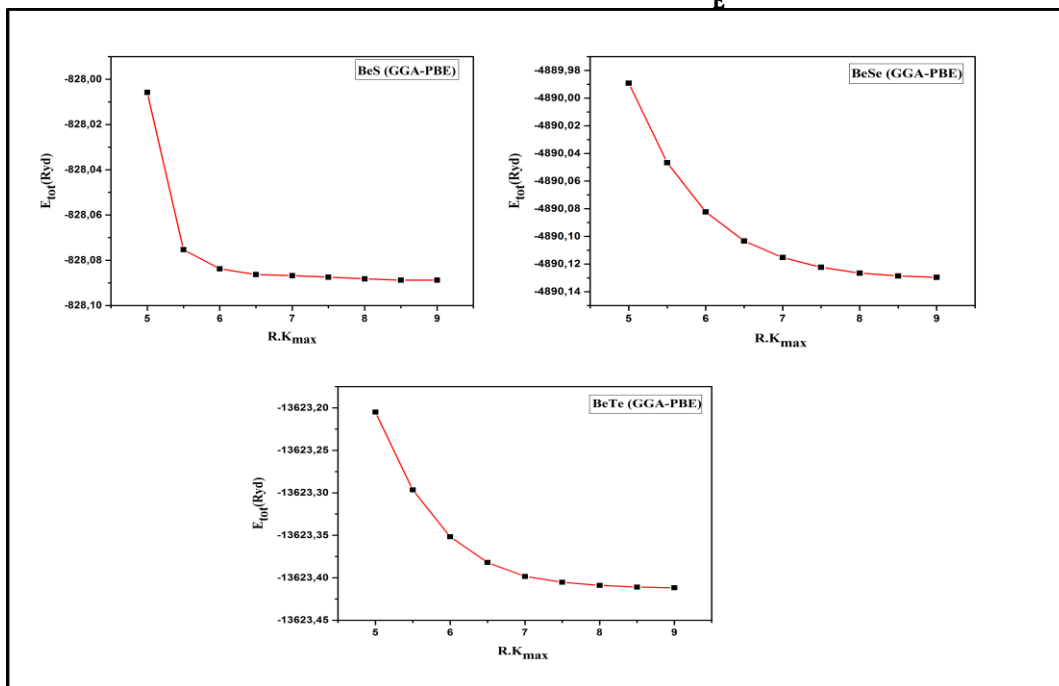


Figure (III.1): la variation de l'énergie total en fonction de  $R.K_{max}$  pour les composés  $BeX$  ( $X= S, Se, Te$ ) par l'approximation (GGA-PBE) dans la structure Zinc Blende.

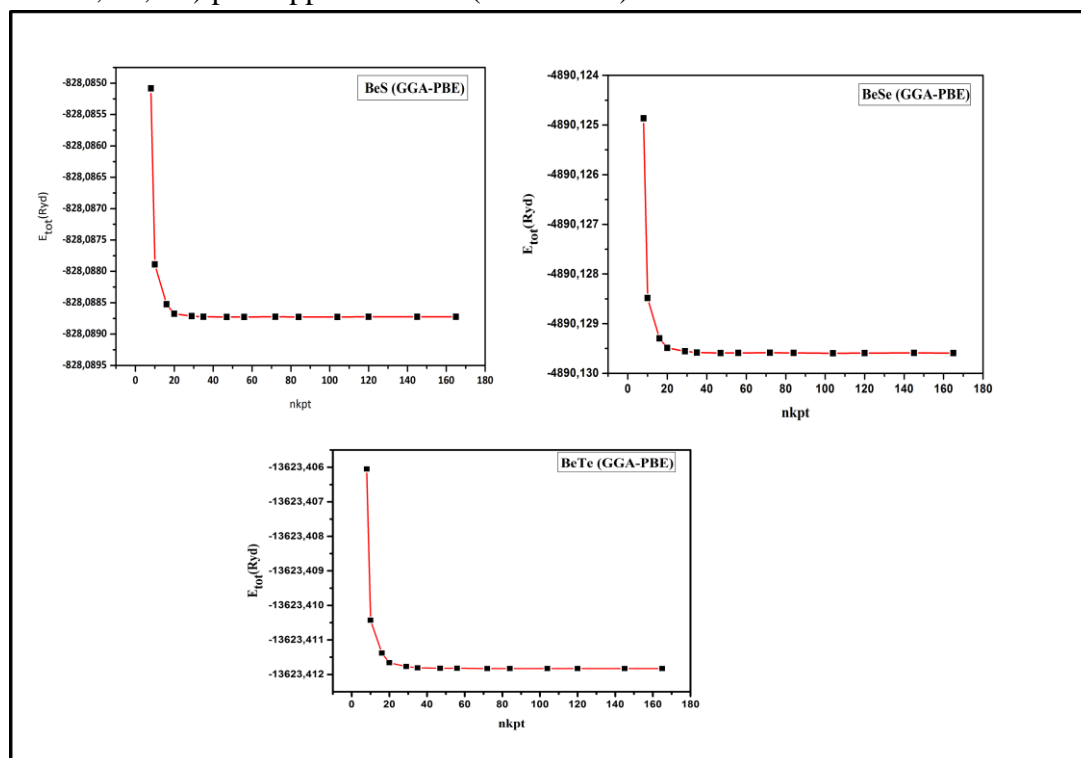


Figure (III.2): la variation de l'énergie total en fonction de  $nkpt$  pour les composés  $BeX$  ( $X= S, Se, Te$ ) par l'approximation (PBE-GGA) dans la structure Zinc Blende.

Les paramètres utilisés dans nos calculs pour les trois composés dans les deux structures Zinc Blende et NiAs sont illustrés dans le tableau [III.1].

**Tableau [III.1]:** Les Paramètres constitutifs des composés BeX (X= S, Se, Te) utilisés dans nos calculs dans les deux structures Zinc Blende et NiAs par l'approximation GGA-PBE.

Composé	structure	$R_{MT}$ (u.a)	$R_{MT} \times K_{max}$	Nombre de kpoints	$G_{max}$	$I_{max}$
BeS	Zinc Blende	Be (1.9) S (1.8)	09	165	12	10
	NiAs	Be (1.9) S (1.8)		264		
BeSe	Zinc Blende	Be (1.9) Se (1.9)	09	165	12	10
	NiAs	Be (1.9) Se (1.9)		264		
BeTe	Zinc Blende	Be (1.9) Te (2.1)	09	165	12	10
	NiAs	Be (1.9) Te (2.1)		264		

### III.3 Les Propriétés structurales

Les semi-conducteurs II-VI et particulièrement les composés BeS, BeSe et BeTe ont une structure cristallographique de type Zinc Blende. Et sous l'effet des différentes contraintes comme la pression ils peuvent avoir la structure de type NiAs. Nous avons étudié en premier les propriétés structurales des binaires BeS, BeSe et BeTe dans les phases Zinc Blende (B3) et NiAs (B8).

#### III.3.1 Les Propriétés structurales des composés binaires (BeS, BeSe et BeTe)

Après avoir obtenu les paramètres de convergence ( $R, K_{max}, nKpt$ ), nous procédons à l'optimisation. Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité  $B_0$  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.

Nous avons présenté une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale. Cette optimisation structurale pour les trois binaires BeS, BeSe et BeTe s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume « $V$ » pour la structure Zinc Blende, car on a que le paramètre du réseau ( $a$ ).

Pour la structure NiAs (hexagonale), l'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des deux variables « $c/a$ » et « $V$ » et en procédant de la manière suivante:

- En premier lieu on a utilisé le rapport  $(c/a)$  idéal  $(c/a = \sqrt{\frac{8}{3}})$  et on a optimisé l'énergie en fonction de volume  $V$  pour obtenir le volume d'équilibre  $V_1$ .
- En deuxième lieu, on a utilisé le volume d'équilibre  $V_1$  et on a optimisé l'énergie en fonction du rapport  $(c/a)$  pour obtenir le  $(c/a)_{eq}$  (d'équilibre) à volume  $V_1$  en ajustant les valeurs calculées par l'équation polynomiale.
- Finalement on a utilisé le rapport  $(c/a)_{eq}$  et on a optimisé l'énergie en fonction de volume  $V_1$  pour obtenir le volume d'équilibre  $V_0$ .

Notre calcul est effectué pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre expérimental pour déterminer les propriétés d'équilibre statique ; Le paramètre de réseau « $a$ », le module de compressibilité « $B_0$ » et sa dérivée « $B'$ », ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

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

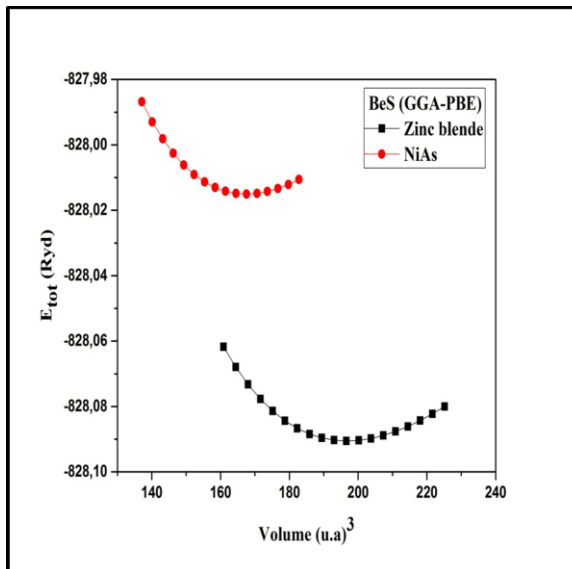
Où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

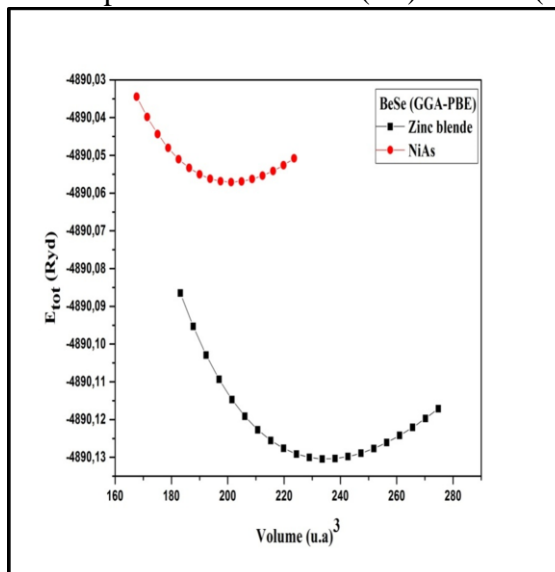
Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ .

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux des composés binaires BeS, BeSe, BeTe pour les deux structures (zinc blende (B3) et NiAs (B8)) est rassemblé dans le Tableau [III.2].

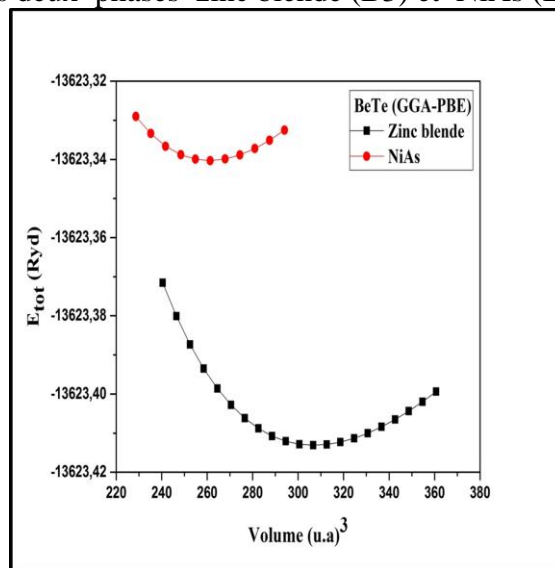
Les figures (III.3, III.4, III.5) illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composé binaire BeS, BeSe et BeTe respectivement obtenue dans deux phases structurales (zinc blende (B3) et NiAs (B8)) par l'approximation (GGA-PBE). On peut affirmer que la structure zinc blende est la plus stable pour les trois binaires BeS, BeSe et BeTe.



**Figure (III-3):**La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BeS dans Les deux phases zinc blende (B3) et NiAs (B8).



**Figure (III.4):**La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BeSe dans les deux phases zinc blende (B3) et NiAs (B8).



**Figure (III.5) :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BeTe dans les deux phases zinc blende (B3) et NiAs (B8).

Dans le tableau [III.2] nous notons que les valeurs obtenus par nos calculs sont proches des valeurs expérimentales et d'autres calculs ab-initio trouvés dans la littérature. Concernant le calcul de paramètre de réseau ( $a$ ), il faut constater que l'utilisation de l'approximation GGA aboutis a des résultats qui surestimé si on les compare aux résultats expérimentaux, et pour le module de compression ( $B_0$ ) les résultats obtenus sont sous estimés par rapport au résultat expérimentaux.

- **Pour le composé BeS**

Dans ce cas l'erreur relative de paramètre de réseau ( $a$ ) est égale a 0.33% et 5.98% par rapport a l'expérimentale (C.Narayana et al) [6] dans la structure Zinc Blende et la structure NiAs respectivement et Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques (N. Benosman et al, A. Munoz et al) [7,8].

Pour le module de compression ( $B_0$ ), nous remarquons qu' il est sous estimés avec une l'erreur relative est égale a 10.63 % et 3.42% par rapport a l'expérimentale [6] dans la structure Zinc Blende et la structure NiAs respectivement.

D'autre part Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques (A. Munoz et al) [8].

- **Pour le composé BeSe**

Dans ce cas l'erreur relative de paramètre de réseau ( $a$ ) est égale a 0.92% par rapport a l'expérimentale (H.Luo et al) [9] dans la structure Zinc et Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques (G. P. Srivastava)[10].

Pour le module de compression ( $B_0$ ), nous remarquons qu' il est sous estimés avec une l'erreur relative est égale a 18.11% Par rapport a l'expérimentale [9] dans la structure Zinc Blende

.

D'autre part Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques (G. P. Srivastava) [10].

- **Pour le composé BeTe**

Dans ce cas l'erreur relative de paramètre de réseau ( $a$ ) est égale a 0.90% et 6.83% par rapport a l'expérimentale (H. Luo et al) [9] dans la structure Zinc Blende et la structure NiAs respectivement et Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques (G. P. Srivastava) [10].

Pour le module de compression ( $B$ ), nous remarquons qu' il est sous estimés avec une l'erreur relative est égale a 15.83% par rapport a l'expérimentale (H. Luo et al) [9] dans la structure Zinc Blende .

D'autre part Nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques (A. Munoz) [8].

**Tableau [III.2]:** Les propriétés structurales de BeS ,BeSe et BeTe; paramètre du maille ( $a$ ), Rapport ( $c/a$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  calculé par GGA-PBE.

Composé	Structure	Résultats	$a$ (Å)	$c/a$	$B_0$ (GPa)	$B'$
BeS	Zinc Blende	Nos calculs	<b>4.8864</b>	<b>1</b>	<b>93.83</b>	<b>3.6588</b>
		Expt	4.87 [6]	1	105[6]	3.5 [6]
		Autre calcul	4.82 [7]	1	113[7]	3.99 [7]
			4.81 [8]	1	93 [8]	3.34 [8]
			4.77 [9]	1	102 [9]	3.70 [9]
	NiAs	Nos calculs	<b>3.1488</b>	<b>1.5908</b>	<b>109.52</b>	<b>3.6325</b>
Expt	2.971[6]	1.5856 [6]	113.4 [6]	3.5 [6]		
Autre calcul	3.20 [10]	1.59 [10]	136 [10]	3.98 [10]		
BeSe	Zinc Blende	Nos calculs	<b>5.1844</b>	<b>1</b>	<b>75.33</b>	<b>3.7508</b>
		Expt	5.137[8]	1	92[8]	4.00 [8]
		Autre calcul	5.04 [10]	1	98[10]	3.11 [10]
			5.13 [10]	1	80[10]	3.56 [10]
	NiAs	Nos calculs	<b>3.3937</b>	<b>1.5937</b>	<b>88.8</b>	<b>3.8149</b>
		Expt	-----	1.587[8]	-----	-----
Autre calcul	3.42 [10]	1.58 [10]	95[10]	3.85 [10]		
BeTe	Zinc Blende	Nos calculs	<b>5.6679</b>	<b>1</b>	<b>56.388</b>	<b>3.8406</b>
		Expt	5.617[8]	1	67[8]	4.000 [8]
		Autre calcul	5.53 [10]	1	71 [10]	3.38 [10]
			5.58 [10]	1	60 [10]	3.72 [10]
	NiAs	Nos calculs	<b>3.6538</b>	<b>1.5835</b>	<b>69.78</b>	<b>3.6538</b>
		Expt	3.42 [8]	1.615 [8]	---	---
Autre calcul	3.77 [10]	1.56 [10]	77 [10]	3.72 [10]		

### III.3.2 La Pression de transition des composés binaires BeS, BeSe et BeTe

La notion d'équilibre est fondamentale en thermodynamique, pour savoir si un système d'équilibre, il est nécessaire de déterminer si son état va persister dans des conditions thermodynamiques données, c'est-à-dire s'il est stable ou non .les critères de stabilité de l'équilibré thermodynamique s'expriment par la relation de Gibbs-Duhem établie en utilisant les premier et second principes.

La fonction enthalpie libre  $G$  a été introduite par Willard Gibbs. Elle est associée au second principe de la thermodynamique, principe d'évolution des systèmes physico-chimiques donnée par [11] :

$$G=U+PV-TS \quad \text{(III.3)}$$

Où  $U$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $T$  et  $S$  représentent respectivement l'énergie interne, la pression, le volume, la température et  $L$ 'entropie du système. Pour les matériaux semi-conducteurs, la transition de phase structurale provoquée par un changement de pression demeure peu affectée par la température, du moins à la température ambiante. Il en résulte que, la contribution de l'entropie

(-TS) à l'énergie libre de Gibbs est généralement négligée, ce qui est équivalent à considérer la température nulle ( $T=0$  kelvin). Il est alors possible de minimiser l'énergie libre de Gibbs, qui correspond à l'enthalpie  $H$  du système en vue de prédire une éventuelle transition structurale.

$$H = U + PV \quad (\text{III.4})$$

Dans notre travail nous avons utilisé la méthode des enthalpies, à une pression donnée une structure stable est celle pour laquelle l'enthalpie a la plus faible valeur et les pressions de transition sont calculées au cours de laquelle les enthalpies pour les phases sont égales. La pression correspondante est donnée par l'équation (III.5), et le volume est déduit à partir de l'équation (III.6).

$$P = \frac{B_0}{B'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.5})$$

$$V = V_0 \left[ \left( \frac{P \cdot B'}{B_0} + 1 \right)^{-\frac{1}{B'}} \right] \quad (\text{III.6})$$

Où  $V_0$  est le volume à l'équilibre.

$P$  est la pression pour un volume  $V$ .

Les pressions de transition calculées  $P_T$  et le volume de transition  $V_T$  sont également donnés dans le tableau [III.3] pour les trois composés BeS, BeSe et BeTe.

D'après nos résultats nous constatons que nos composés BeS, BeSe et BeTe cristallisent dans la structure zinc blende (B3), et montre que nos matériaux présentent une transition de phase de zinc blende (B3) vers la phase NiAs (B8).

- **Pour le composé BeS**

La figure (III.6) montre que la pression de transition  $P_T = 60.26$  GPa. Ce résultat concorde bien avec les valeurs calculées de  $P_T = 58.5$  GPa trouvée par P.E. Van Camp et al [12], selon la méthode des premiers principes. Et elle est de même ordre que la valeur calculée expérimentalement de  $P_T = 51.8 \pm 8$  GPa trouvée par C. Narayana et al [6]. La différence enregistrée entre les grandeurs calculées et la valeur expérimentale [6], est de l'ordre de 3.39% pour le volume de transition de la structure zinc blende et de 1.87% pour celui de la structure NiAs.

- **Pour le composé BeSe**

La figure (III.7) montre que la pression de transition  $P_T = 56.07$  GPa. Ce résultat concorde bien avec la valeur expérimentale calculée de  $P_T = 56 \pm 5$  GPa trouvée par H. Luo, et al

[9]. Ainsi l'écart pour le volume de transition est de l'ordre de 21.79% pour la structure zinc blende et de l'ordre de 8.24% pour la structure NiAs par rapport les valeurs expérimentales[9].

- Pour le composé BeTe

La figure (III.8) montre que la pression de transition  $P_T = 38.38$  GPa. Ce résultat concorde bien avec la valeur expérimentale calculées de  $P_T = 35 \pm 5$  GPa trouvée par H. Luo, et al [9] et avec la valeur calculée de 34.7GPa trouvée par G. Kalpana et al [13], selon la méthode des premiers principes. l'écart pour le volume de transition est de l'ordre de 2.99% pour la structure zinc blende et de l'ordre de 47.19 % pour la structure NiAs par rapport les valeurs expérimentales[9].

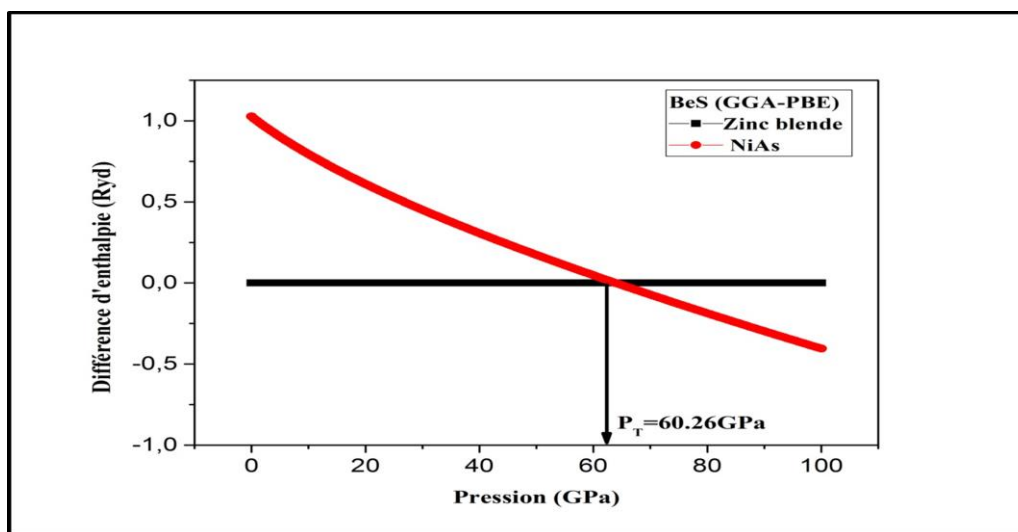


Figure (III.6): la variation de différence d'enthalpie en fonction de la pression calculée par GGA-PBE.

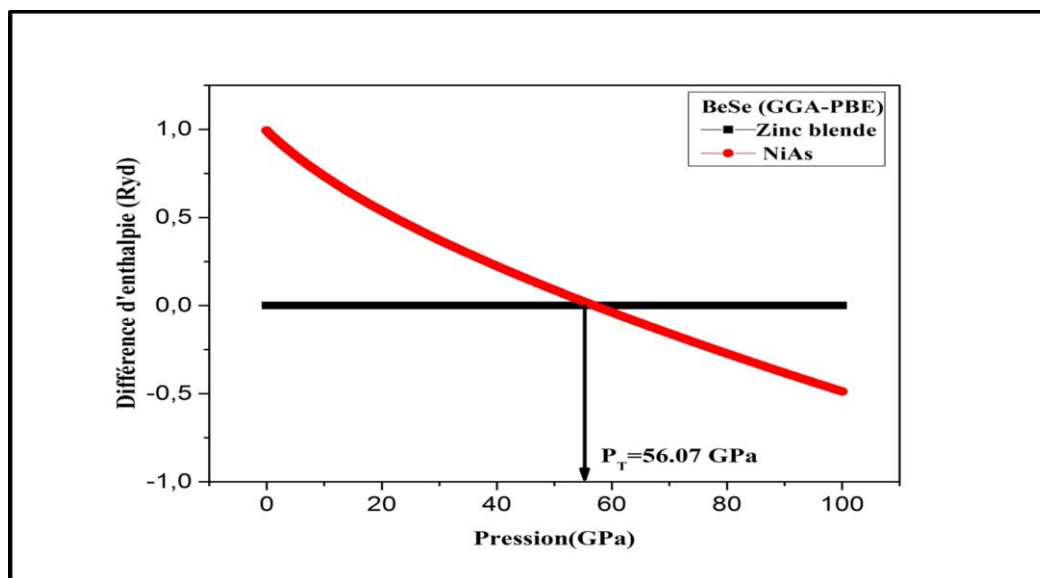
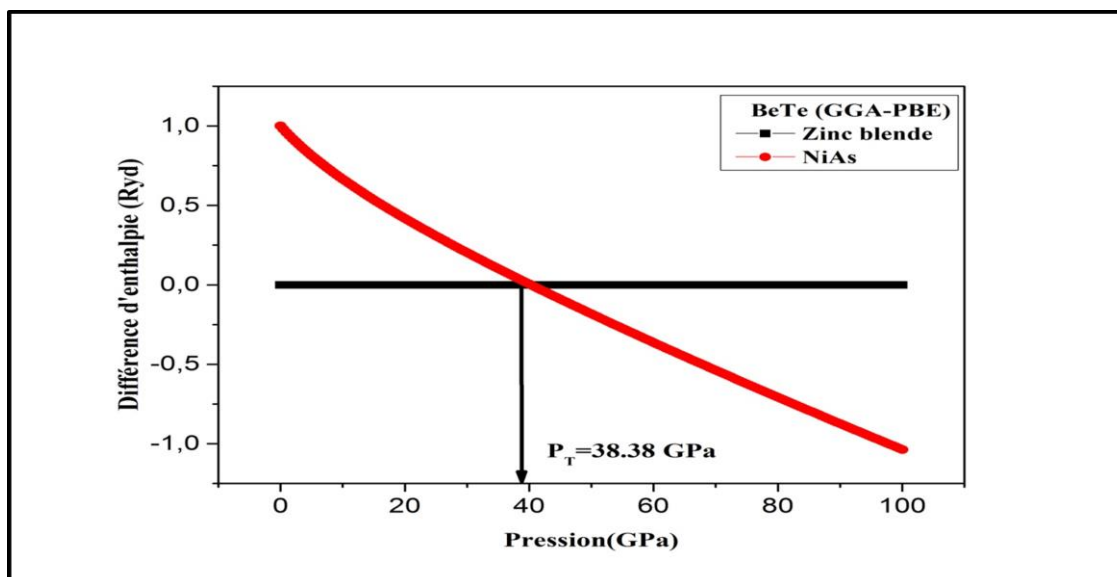


Figure (III.7): la variation de différence d'enthalpie en fonction de la pression calculée par GGA-PBE.



**Figure (III.8):**La variation de différence d'enthalpie en fonction de la pression calculée par GGA-PBE.

**Tableau [III.3]:** Les pressions de transition ( $P_T$ ) et leur volumes correspondants ( $V_T$ ) des structures zinc blende (B3) et NiAs (B8) pour BeS ,BeSe et BeTe.

Composé	Type de transition	$P_T$ (Gpa)	$V_T$ (u.a) <sup>3</sup>		$V_T/V_0$
BeS	B3 → B8	Nos calculs	B3	<b>141.4581</b>	<b>0.7186</b>
			B8	<b>123.8651</b>	<b>0.7391</b>
		Expt	B3	136.8162 [6]	0.724 [6]
			B8	121.6984 [6]	0.644 [6]
		Autre calcul	B3	137.3831 [12]	0.727 [12]
			B8	123.0212 [12]	0.651 [12]
BeSe	B3 → B8	Nos calculs	B3	<b>164.7881</b>	<b>0.7009</b>
			B8	<b>145.8847</b>	<b>0.7251</b>
		Expt	B3	135.3044 [12]	0.716 [12]
			B8	134.7781 [9]	0.632 [9]
		Autre calcul	B3	138.5169 [6]	0.733 [6]
			B8	124.5330 [8]	0.659 [8]
BeTe	B3 → B8	Nos calculs	B3	<b>219.8747</b>	<b>0.7157</b>
			B8	<b>192.7600</b>	<b>0.7395</b>
		Expt	B3	213.4757 [10]	0.714[10]
			B8	137.9817 [10]	0.633 [10]
		Autre calcul	B3	140.2177 [6]	0.742[6]
			B8	126.2337 [13]	0.668[13]

### III.4 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états. Nous avons étudié les propriétés électroniques du BeX (X= S, Se, Te) dans la structure zinc blende (B3).

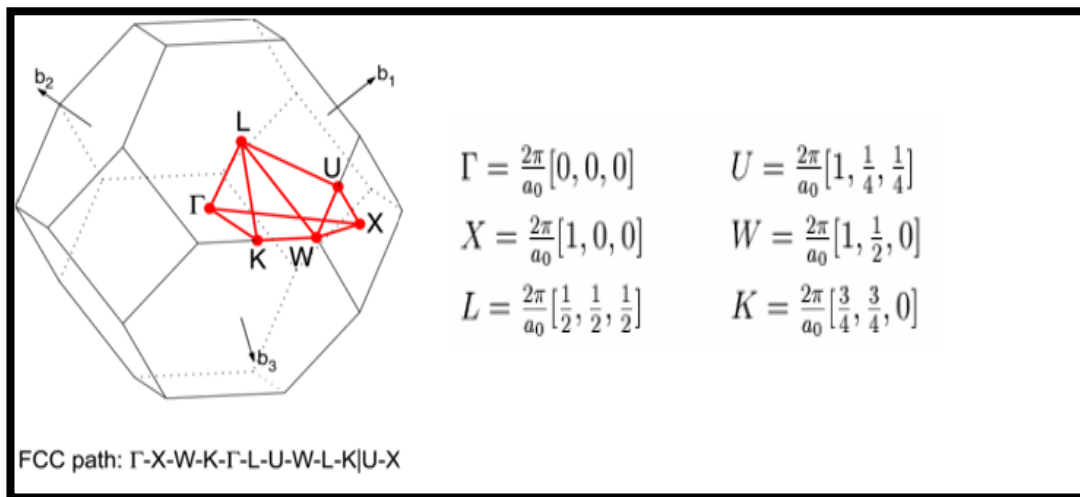
#### III.4.1 Les structures des bandes des composés binaires BeS, BeSe et BeTe

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Ces bandes révèlent les énergies possibles que peut occuper un électron, leurs énergies sont calculées en fonction du vecteur d'onde. Leurs représentation est illustrées dans l'espace réciproque ou l'espace des  $\vec{k}$ . Figure(III.9) représente la première zone de Brillouin dans la structure zinc blende type.

Dans le cas des semi-conducteurs, il existe une zone interdite caractérisée par un gap qui sépare la bande de conduction la plus basse et la bande de valence la plus haute.

Cette bande interdite déterminée principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

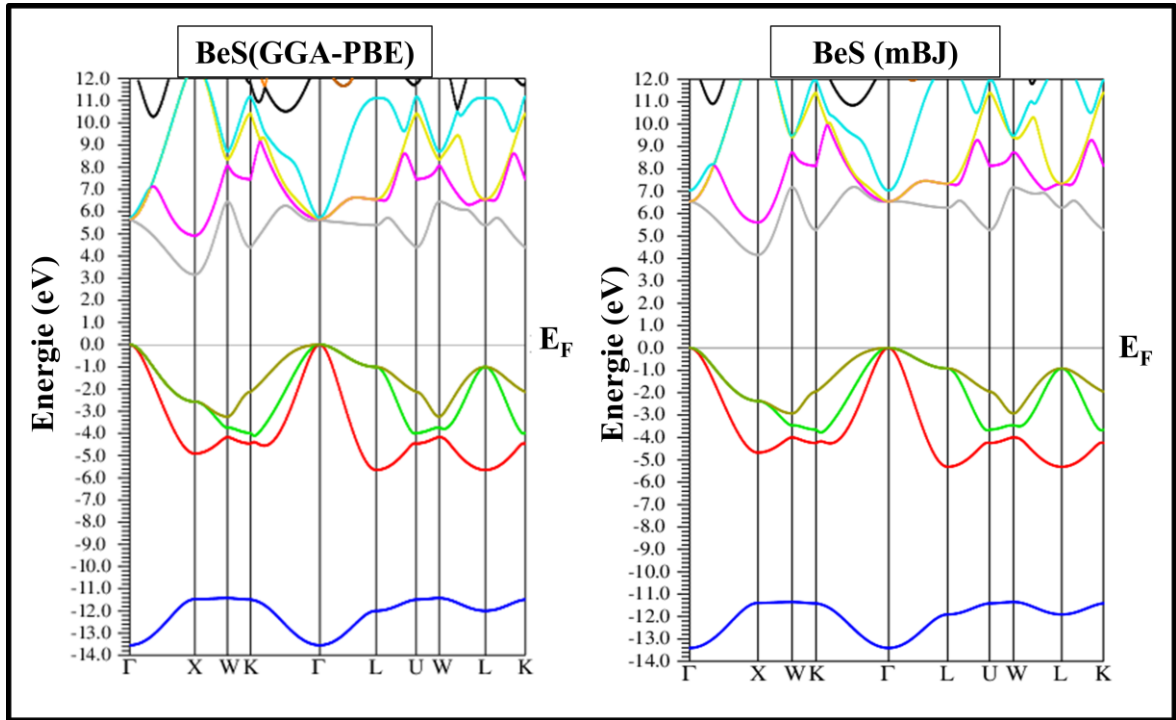


Figure(III.9): La première zone de Brillouin dans le cas des structures de type zinc blende.

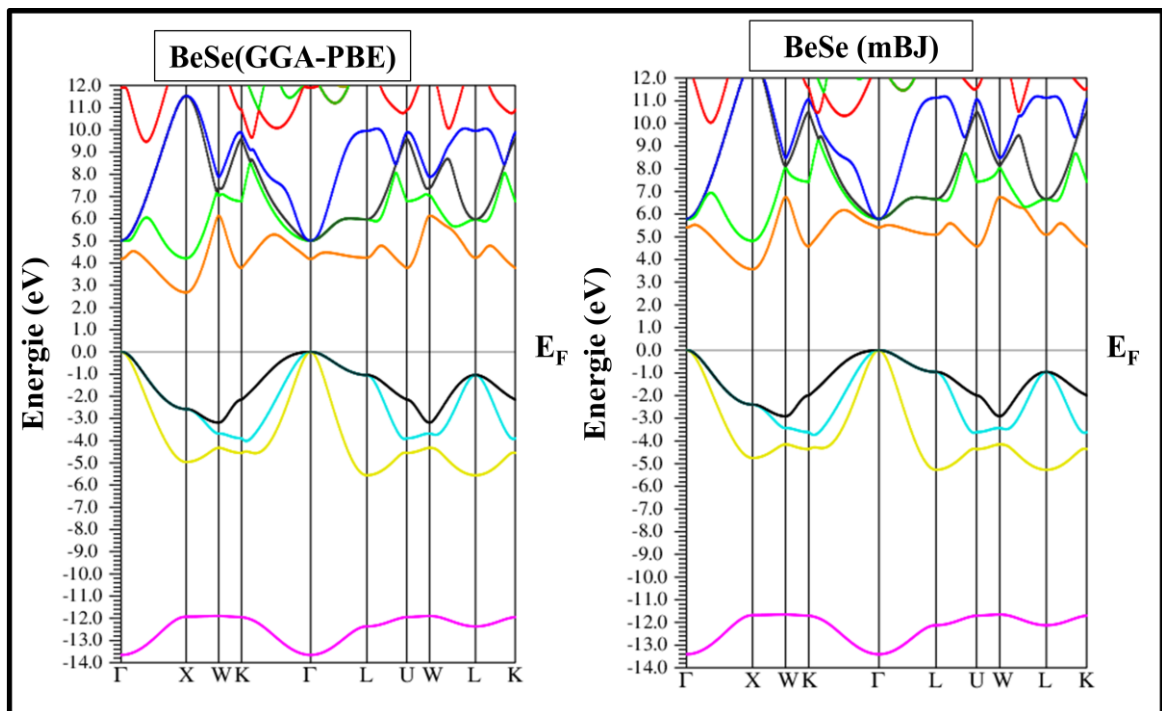
Dans ce paragraphe nous présentons les structures de bandes de nos matériaux calculé dans la structure zinc blende, par deux approximations GGA-PBE et mBJ.

Les figures(III.10,III.11,III.12)représente La structure des bandes calculé par l'approximation GGA-PBE et mBj pour BeS, BeSe et BeTe respectivement. Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour l'ensemble des

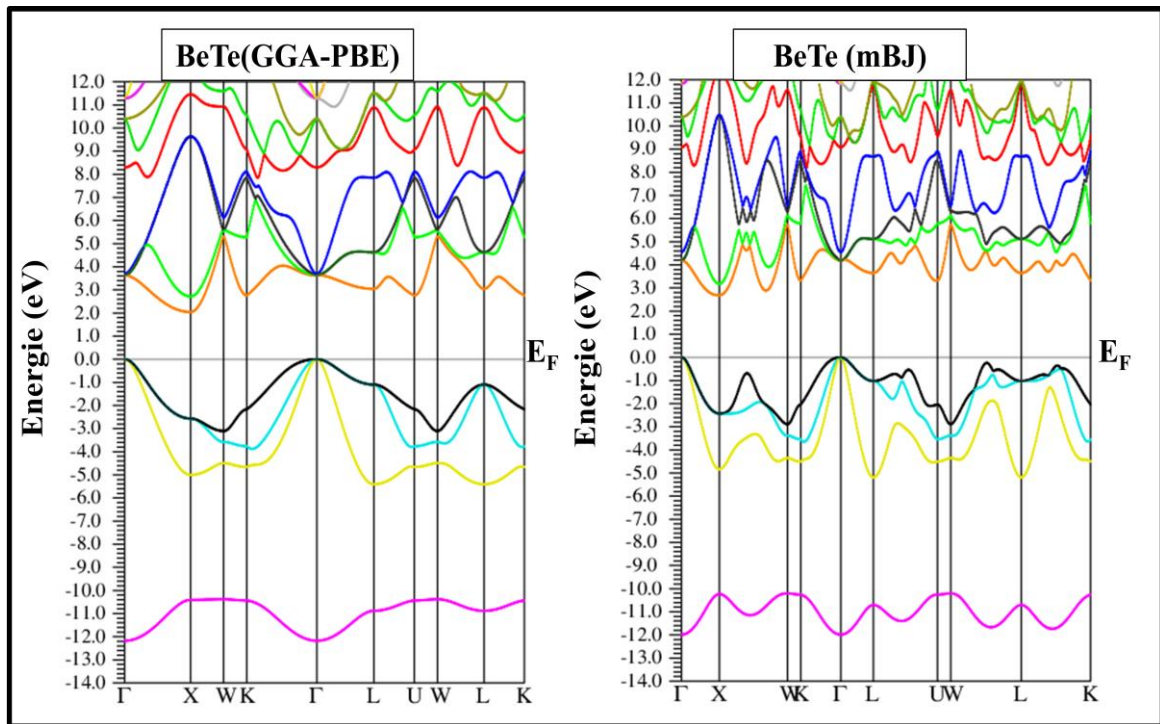
trois semi-conducteurs étudiés. Comme pour tous les semi-conducteurs II-VI, ils se caractérisent par leur bande interdite (gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X, il indique que ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect  $\Gamma \rightarrow X$



**Figure (III.10):**La structure des bandes de BeS, calculé par l'approximation GGA-PBE et mBJ.



**Figure (III.11):**La structure des bandes de BeSe, calculé par l'approximation GGA-PBE et mBJ.



**Figure (III.12):**La structure des bandes de BeTe, calculé par l'approximation GGA-PBE et mBJ.

Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie de nos composés sont reportées au tableau [III.4], et sont comparées à d'autres études théoriques ainsi qu'aux résultats expérimentaux. La transition fondamentale (gap) se produit entre le maximum de la bande de valence au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se situant au point X. Du point de vue purement atomique on constate que sur l'échelle des énergies le niveau des orbitales atomiques p des chalcogènes S, Se et Te se situent en dessous du niveau p du béryllium (Be). Ces niveaux se rapprochent de plus en plus de celui du béryllium lorsqu'on passe de S à Te. Comme les niveaux p du béryllium contribuent essentiellement à la bande de conduction et les niveaux p des anions à la bande de valence, on observe une décroissance de la bande interdite en allant de BeS à BeTe.

En prenant en considération l'approximation GGA appliquées au potentiel d'échange-corrélation, nos résultats théoriques sont généralement en bon accord avec ceux obtenus auparavant par d'autres auteurs (P.E. Van Camp et al, M. Gonzalez-Diaz et al, A. Fleszar et al) [12,14,15]. Cependant, nos valeurs obtenues sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles (W. M. Yim et al) [16]. Cette sous-estimation du gap par rapport à l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et les isolants [17]. En outre, la méthode du potentiel modifié de Beck-Jonhson (mBJ) Corrègè considérablement les gaps.

- **Pour Le composé BeS**

BeS possèdent un gap indirect suivant la direction  $E_g(\Gamma \rightarrow X)$  de valeur **3.161(eV)** et **4.156(eV)**,  $E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma)$  de valeur **5.603(eV)** et **6.537(eV)** calculé respectivement par approximation GGA-PBE et mBJ respectivement.

C'est valeurs trouvées sont en accord avec les d'autres résultats théoriques (P. E. Van Campet al, M. Gonzalez-Diaz et al) [12,14].

Nos valeurs de gap sont sous estimées à environ 39.01% par approximation GGA-PBE et de 24.43% approximation mBJ Par rapport a l'expérimental (W. M. Yim et al) [16].

- **Pour Le composé BeSe**

BeSe possèdent un gap indirect suivant la direction  $E_g(\Gamma \rightarrow X)$  de valeur **2.678(eV)** et **3.570 (eV)**,  $E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma)$  de valeur **4.190(eV)** et **5.410(eV)** calculé respectivement par approximation GGA-PBE et mBJ respectivement.

C'est valeurs trouvées sont en accord avec les d'autres résultats théoriques (M. Gonzalez-Diaz et al) [14].

Nos valeurs de gap sont sous estimées à environ 40.48% par approximation GGA-PBE et de 6.88% approximation mBJ Par rapport a l'expérimental (W. M. Yim et al) [16].

- **Pour Le composé BeTe**

BeTe possèdent un gap indirect suivant la direction  $E_g(\Gamma \rightarrow X)$  de valeur **2.678(eV)** et **2.683(eV)**,  $E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma)$  et **3.612 (eV)** de valeur **4.192(eV)** calculé respectivement par approximation GGA-PBE et mBJ.

C'est valeurs trouvées sont en accord avec les d'autres résultats théoriques (M. Gonzalez-Diaz et al, A. Fleszar et al) [14,15].

Nos valeurs de gap sont sous estimées à environ 24.33% par approximation GGA-PBE et de 0.62% approximation mBJ Par rapport a l'expérimental (W. M. Yim et al) [16].

**Tableau [III.4]:** les énergies de gap de BeS, BeSe et BeTe calcul par GGA-PBE et mBJ.

Composé	Référence		gap indirect $E_g(\Gamma \rightarrow X)$ (eV)	gap direct $E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma)$ (eV)
BeS	Nos calculs	GGA-PBE	<b>3.161</b>	<b>5.603</b>
		mBJ	<b>4.156</b>	<b>6.537</b>
	Autres calculs		2.75 [10]	5.40 [12]
	Expérience		5.40 [12]	-
BeSe	Nos calculs	GGA-PBE	<b>2.67836</b>	<b>4.19067</b>
		mBJ	<b>3.57032</b>	<b>5.41097</b>
	Autres calculs		2.39 [10]	4.72 [10]
	Expérience		4- 4.5 [12]	-
BeTe	Nos calculs	GGA-PBE	<b>2.04368</b>	<b>3.61211</b>
		mBJ	<b>2.68350</b>	<b>4.19215</b>
	Autres calculs		1.8 [11]	3.28 [11]
	Expérience		2.7 [12]	4.2 [18]

### III.4.2 Densité d'états (DOS) des composés binaires BeS, BeSe et BeTe

Il est bien connu que dans la physique statistique et de la matière condensée, la densité d'états (DOS) d'un système décrit le nombre d'états à chaque niveau d'énergie qui est disponible à occuper. Une densité d'état élevée à un niveau d'énergie signifie qu'il existe de nombreux états d'occupation disponibles. Une densité d'état égale à zéro signifie qu'aucun des états ne peut être occupé à ce niveau d'énergie. Pour ressortir de plus amples informations des états électroniques qui constituent les structures de bandes, nous avons tracé les densités d'états (DOS).

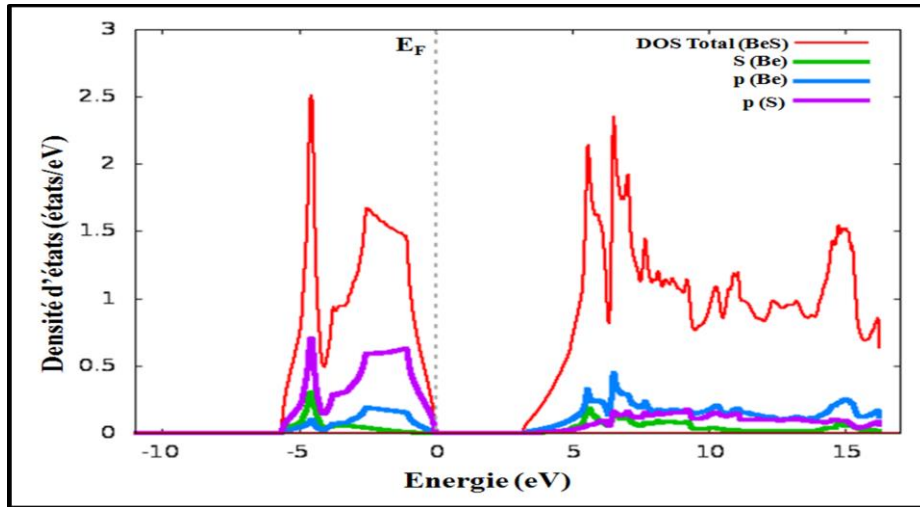
Afin de confirmer les résultats obtenus pour les calculs de structure de bande, nous avons présenté les densités d'états partielles et totales BeS, BeSe, BeTe dans {les figures (III.13, III.14, III.15)}. Il apparaît que pour chaque composé, le caractère p de l'anion (S, Se, Te) et du cation (Be) prédomine dans les bandes anti-liantes au dessus du zéro en énergie (bandes de conduction).

#### III.4.2.1 Densité d'états (DOS) de BeS

La densité d'états (DOS) de BeS projetées entre [-10.8 eV et 15.2 eV], calculées par l'approximation (GGA-PBE) est représenté dans la figure(III.13) Sur ce figure, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Nous pouvons distinguer que la densité d'état présente deux régions importantes, une dans la bande de valence et la deuxième dans la bande de conduction au-dessus de niveau de fermi, séparées par un gap énergétique (bande interdite). Dans la première région [-6 eV , 0 eV], on distingue une domination de l'orbitale p de « S » avec une participation des orbitales p de « Be »

et les orbitales s de « Be » tandis que pour la deuxième région (bande de conduction) [5 eV et 16 eV], constituée principalement des l'orbitales p de «Be» et l'orbitale p de «S» et une faible participation des orbitales s de «Be».



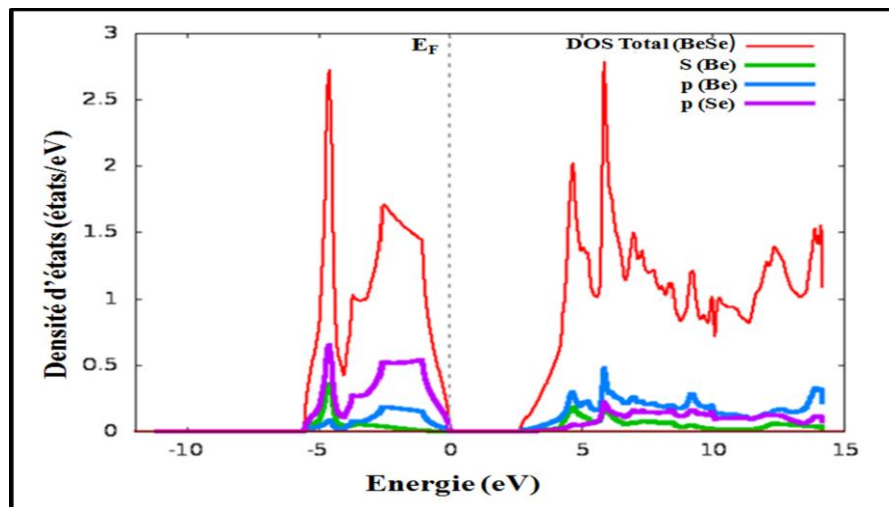
**Figure (III.13):** la densité d'état totale et partielle (DOS) de BeS, calculée par l'approximation GGA-PBE.

### III.5.2.2 Densités d'états (DOS) de BeSe

La densité d'états (DOS) de BeSe projetées entre [-11.9 eV et 15 eV], calculées par l'approximation (GGA-PBE) est représenté dans la figure (III-14) Sur ce figure, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Nous pouvons distinguer que la densité d'état présente deux régions importantes, une dans la bande de valence et la deuxième dans la bande de conduction au-dessus de niveau de fermi, séparées par un gap énergétique (bande interdite).

Dans la première région [-6.5 eV, 0 eV], on distingue une domination de l'orbitale p de « Se » avec une participation des orbitales p de « Be » et les orbitales s de « Be » tandis que pour la deuxième région (bande de conduction) [2.5eV et14.7 eV], constituée principalement des l'orbitales p de «Be» et l'orbitale p de «Se» et une faible participation des orbitales s de «Be».



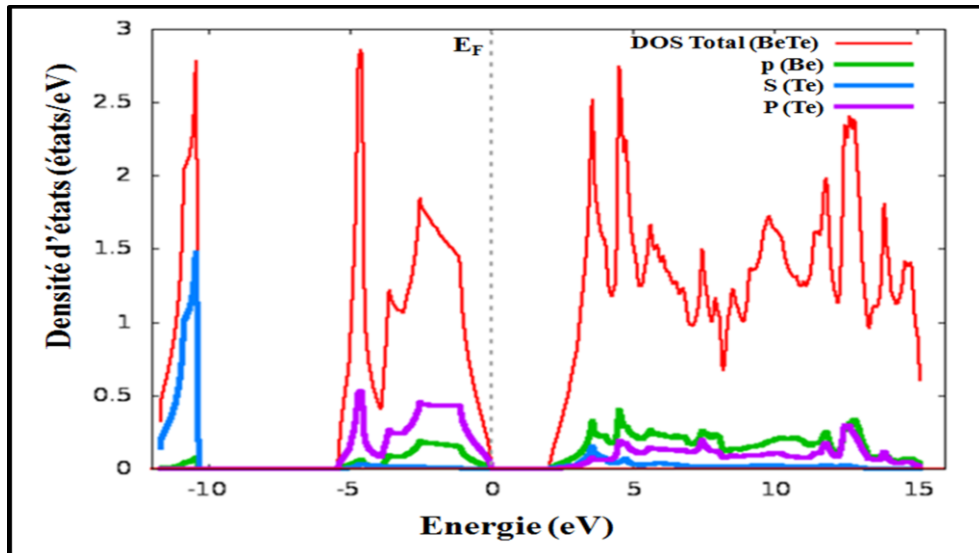
**Figure (III.14):** la densité d'états totale et partielle (DOS) de BeSe, calculées par l'approximation GGA-PBE.

### III.5.2.3 Densités d'états (DOS) de BeTe

La densité d'états (DOS) de BeTe projetées entre [-13 eV et 16 eV], calculées par l'approximation (GGA-PBE) est représenté dans la figure(III.15) Sur ce figure, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Nous pouvons distinguer que la densité d'état présente trois régions importantes, deux dans la bande de valence et la troisième dans la bande de conduction au-dessus de niveau de fermi, séparées par un gap énergétique (bande interdite).

Dans la première région [-12.2eV,-10.2 eV], on distingue une domination de l'orbitales de « Te » et dans la deuxième région [-5eV,0 eV],on distingue une domination de l'orbitale p de « Te » avec une participation des orbitales p de « Be »,tandis que pour la troisième région (bande de conduction) [2.5 eV ,15 eV], constituée principalement des l'orbitales p de «Be» et les orbitales p de «Te» avec une faible participation des orbitales s de «Te».



**Figure (III.12) :** la densité d'états totale et partielle(DOS) de BeTe, calculées par l'approximation GGA-PBE.

### Référence bibliographique du chapitre III

- [1] P. Blaha, et al, Wien2k, T.U. Wien, Editor. Vienna, (2001).
- [2] PBE: Generalized Gradient Approximation Made Simple J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [3] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B13: 5188, 1976.
- [4] F. Tarn and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 7 (1996) 3865.
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [6] C. Narayana, V. J. Nesamony, and A. L. Ruoff. Phys. Rev. B56: 14338, 1997.
- [7] N. Benosman, N. Amrane, S. Meçabih, and H. Aourag, Physica B304: 214, 2001.
- [8] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Mujica, Phys. Rev. B 54: 11861, 1996.
- [9] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, and A.L. Ruoff, S.S. Trail, F.J. DiSalvo, Phys. Rev. B.
- [10] G. P. Srivastava, H. M. Tütüncü, and N. Günhan, Phys. Rev. B70: 085206, 2004.
- [11] A. Mujica, Angel Rubio, A. Munoz, R. J. Needs, reviews of Modern physics 75, (2003) 868.
- [12] P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, Solid State Commun. 98: 741, 1996.
- [13] G. Kalpana, G. Pari and Abhijit Mookerjee, A.K. Bhattacharyya, International Journal of Modern Physics B [Condensed Matter Physics; Statistical Physics; Applied Physics], Vol. 12, No. 19, 1998.
- [14] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, Phys. Rev. B55: 14043 1997.
- [15] A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 62: 2466, 2000.
- [16] W. M. Yim, J. B. Dismukes, E. J. Stofko, R. J. Paff, J. Phys. Chem. Solids 33, 501, 1972.
- [17] M. S. Hyverson, S. G. Louie, Phys. Rev. B 34: 5390, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. 56: 2415, 1986; R. W. Godby, M. Schluter, L. J. Sham, Phys. Rev. 35: 4170, 1987.
- [18] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, J. Electron. Mater. 28: 670, 1999.

**Conclusion**

**Générale**

## *Conclusion générale*

L'objectif de ce mémoire a été de présenter une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) on utilisant une méthode ab-initio (la méthode des ondes planes augmentées linéarisées) (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2K, sur les propriétés structurales et électroniques des composées chalcogénure de béryllium  $\text{BeX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) dans la structure zinc blende, par l'approximation du gradient généralisé (GGA- PBE).

Nous avons étudiée une étude de convergence, les propriétés structurales et la pression de transition des composée binaires dans deux structures zinc blende (B3) et NiAs (B8) ou on a pu démontrer que la phase la plus stable pour les trois composées  $\text{BeS}$ ,  $\text{BeSe}$ ,  $\text{BeTe}$  est la phase zinc blende, et on a calculé les paramètres du réseau à l'équilibre « $a$ », et le module de compressibilité « $B$ » et sa dérivé « $B'$ » pour les trois binaires, qui sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques, et on a vue que les paramètres du réseau obtenus à l'équilibre est sous estimé par rapport aux résultats expérimentaux, tandis que pour le module de compressibilité les valeurs obtenus son surestimés par rapport les valeurs expérimentaux.

L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est indirect pour  $\text{BeS}$ ,  $\text{BeSe}$  et  $\text{BeTe}$ . Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant les deux l'approximation (GGA-PBE) et (mBJ) concordent bien avec les données théoriques. Ceci est expliqué par une déficience de la DFT, et les calculs des densités d'états donnent une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. Comme perspective, puisque ces composés binaires chalcogénures de béryllium  $\text{BeX}$  ( $X= \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ); présente un fond d'écran pour des étude très complexe telle que leurs alliages ternaires (comme  $\text{BeS}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{BeS}_{1-x}\text{Te}_x$  ou  $\text{BeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ) et d'autres alliages ternaires (comme  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  ou  $\text{Be}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ ), quaternaires (comme le  $\text{Be}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-x-y}\text{Se}$  ou le  $\text{Be}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-x-y}\text{Te}$ ) et cela pour plusieurs familles avec différents phases.

Enfin la théorie de la fonctionnelle de la densité, est un outil de calcul puissant en physique du solide. Elle permet avec une grande facilité et un temps de calculs très court par rapport à d'autres méthodes.

## Résumé

Nous avons présentés Dans ce travail, une étude ab initio des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium BeX (X=S, Se, Te) Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k, en utilisant les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE) et mBJ.

Les paramètres structurales dans les deux phases zinc blende(B8) et NiAs (B8), ainsi que la pression de transition et la structure des bandes d'énergie. Nous rapportons les résultats concernant la variation des structures de la bande indirecte et la densité de charge des trois binaire.

Un accord raisonnable est trouvé de la comparaison de nos résultats avec résultats expérimentaux d'autres calculs théoriques.

**Mots Clés :** Chalcogénures de béryllium, BeS, BeSe, BeTe, DFT, FP-LAPW, GGA-PBE, mBJ, Wien2K.

## Abstract

In this work, an ab initio study of the structural and electronic properties of Beryllium chalcogenides BeX (X = S, Se, Te) was performed. The calculations using DFT and implemented in the Wien2k code using the generalized gradient (GGA-PBE) and mBJ approximations.

The structural parameters in the two phases zinc blende (B8) and NiAs (B8), as well as the transition pressure and energies of the band structures. We report the results concerning the variation of the structures of the indirect band gap of the three binary compounds.

A reasonable agreement is found from the comparison of our results with experimental and other theoretical calculations.

**Key words:** Beryllium Chalcogenides, BeS, BeSe, BeTe, DFT, FP-LAPW, GGA-PBE, mBJ, Wien2K.

## المخلص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية محاكاة خواص البنيوية الالكترونية للمركبات كلوجينات البريليوم (BeS, BeSe, BeTe) وذلك باستعمال طريقة الأمواج المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تندرج في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) بأخذ طاقة تبادل الارتباط بتقريب التدرج المعمم (GGA) باستعمال معايير وثوابت (PBE, mBJ)

فقد قمنا بحساب الخصائص الهيكلية في الطور (B3) ZnS و (B8) NiAs و (B8) كما قمنا بحساب ضغط التحول و بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات للمركبات المدروسة وقمنا بمقارنة النتائج مع نتائج تجريبية و نظرية أخرى .

**الكلمات المفتاحية:** كلوجينات البريليوم GGA-PBE, mBJ, Wien2K, DFT, FP-LAPW, BeS, BeSe, BeTe