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

Université Ahmed Draïa Adrar
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Sciences de la matière

MEMOIRE

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique énergétique et énergies renouvelables

Intitulé

Etude AB_initio des matériaux CdTe et ZnTe en vue d'application photovoltaïque

Présenté par :

BENZERFA Fatima Zohra

BOUALLAOUI Oum El kheir

Soutenu publiquement le 26/06/2019

Devant le jury :

Président : BOUSSOUKAIA Taher	MCA	Université Ahmed Draia, Adrar
Encadreur : GUENFOUD Mohammed	MCA	Université Ahmed Draia, Adrar
Examinateur : OUMARI Boumédiène	MCA	Université Ahmed Draia, Adrar

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin de la science et de la connaissance.Nous adressons notre vif remerciement à notre encadreur Mr. GUENFOUD Mohammed pour son compréhension et son conseil et son aide précieuse, pour sa gentillesse et son orientation efficace. Nous tenons également à remercier Mr. BOUSSOUKAYA d'avoir accepté de présider le jury de notre projet de fin d'études. Nous remercions Mr OMARI Boumediane pour examiner notre travail. Leur présence va valoriser, de manière certaine, le travail que nous avons effectué.

Nous adressons également notre profonde gratitude à tous les professeurs de l'université AHMED DRAYA en particulier ceux du département SIENCES DE LA MATIERE.

Enfin, nous remercions toutes les personnes, de près ou de loin, qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents

A ma soeur

A mes frères

A toutes mes familles

A tous mes enseignants

A notre promotion de physique energétique

A tous qui m'aiment

Fatima Zohra

Dédicace

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

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

A mes trés chers parents qui m'ont beaucoup aidé et soutenu tout au long de mes études.

A ma grande mère Amina et mon père Ahmed.

A Mes frères Ahmed, Mouhamed, Mouaz.

A Mes sœurs Zahra, Zaineb, Khaoula.

A mon amie et mon binôme Fatima Zohra ainsi que toute sa famille.

A toute ma grande famille.

A toutes les enseignantes et enseignants qui ont contribué à ma formation, du seuil du primaire jusqu'à l'université.

Mes amies : Noura, Zohra, Bessma, Fatima, Hassiba, Fairouz, Khadoudja Zahra, Meriem.

Mes nombreux amis (es) que je ne peux pas tout les citer ici.

Toutes les personnes pour leurs aides et leurs sontient dans les moments difficiles.

Oum Elkheir

Liste des abréviations

Ab-Initio :méthodes semi-emperiques.

APW : Potential Linearized Augmented Plane Waves.

BFGS :Broyden Fletcher Goldfarb Shanno

BZ: zone de Brillouin

CdTe: Le tellurure de cadmium

DFT : la théorie de la fonctionnelle de la densité.

DOS : Densité d'état.

e = la charge de l'électron.

GGA : Approximations du gradient généralisé.

Kmax : La coupure des ondes planes dans la région interstitielle

KS : Kohen et Sham.

m =la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

UV : ultraviolet.

LDA: Approximation de la densité locale.

PWSCF: Plane Waves self consisted filds .

V(r) : Le potentiel.

Ps : pseudopotentiel.

PAW : projector augmented waves

ZnTe: Le tellurure de zinc

Liste des Figures

Figure I.1.a	Maille élémentaire de la structure cubique de CdTe et ZnTe	07
Figure I.1.b	Structure zinc blende de ZnTe avec le tétraèdre	08
Figure I.2	Structure Würtzite (Hexagonal)	08
Figure I.3	Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc	09
Figure I.4	Structure de bande électronique de CdTe déterminée par la méthode du pseudo-potentiel empirique	10
Figure I.5	Transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction	11
Figure I.6	Bande interdite des matériaux II-VI en fonction du paramètre de maille	12
Figure I.7	Structure de bande électronique de ZnTe	20
Figure I.8	La densité des états totales et partiels obtenues par la LDA pour le composé ZnTe dans la phase zinc-blende	26
Figure I.9	La densité des états totales et partiels obtenues par la LDA pour le composé dans la phase wurtzite	27
Figure II.1	Organigramme des équations de Kohn et Sham.	22
Figure II.2	Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.	28
Figure II.3	Processus itératif "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham	29
Figure III.1	Fenêtre de l'interface utilisateur graphique	38
Figure III.2	l'interface graphique de visualisation des structures cristallines **XCrySDen**	38
Figure III.3	La structure cristalline du CdTe et ZnTe.	39
Figure III.4.a	La Variation de l'énergie totale en fonctiondu volume du composé CdTe dans L'approximation: LDA.	41
Figure III.4.b	La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CdTe dans L'approximation: GGA.	41
Figure III.5.a	La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnTe dans L'approximation: GGA.	42
Figure III.5.b	La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnTe dans L'approximation: LDA.	42
Fig III.6.a	Représentation de la structure de bande du compose CdTe dans la structure zinc-blende.	45
Fig III.6.b	Représentation de la structure de bande du compose ZnTe dans	45

	la structure zinc-blende	
FigIII.7	Densités d'états totales du composé CdTe	47
FigIII.8	Densités d'états totales du composé ZnTe	47
FigIII.9	relation de dispersion des phonons pour leCdTe	48
FigIII.10	relation de dispersion des phonons pour le ZnTe	48
FigIII.11	Densités d'états totales des phonons du composé CdTe	49
FigIII.12	Densités d'états totales des phonons du composé ZnTe	49

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Tableau périodique des éléments II et VI étudiées.	05
Tableau I.2	La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés	06
Tableau I.3	Paramètres de mailles et les gaps des matériaux étudiés	09
Tableau I.4	Valeurs de quelques paramètres physiques de *CdTe*	10
Tableau III.1	*Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' Pour le composé CdTe.*	43
Tableau III.2	*Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' Pour le composé ZnTe*	43
Tableau III.3	*L'erreur relative de paramètre du réseau*	44

Table des matières

Liste des abréviations i

Listes des figures ii

Listes des tableaux iv

Table des matières v

Introduction Générale 1

Chapitre I : Généralités sur les matériaux CdTe et ZnTe

I.1 introduction 04

I.1.1 Le tellurure de cadmium CdTe 04

I.1.2 Le tellurure de zinc ZnTe 04

I.2. Propriétés physiques 05

I.2.1. Configuration électronique des composés : 05

I.2.2 Propriétés structurales : 06

I.2.2.1 Structure Zinc Blende (sphalérite 07

I.2.2.2 La structure Würtzite (Hexagonal 08

I.2.3 La structure de bande électronique 09

I.2.4 Propriétés optiques et électriques 11

I.2.5 Densité d'états (DOS) : 13

Références 16

Chapitre II: La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction 17

II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité 17

II.2.1 Equation de base : 17

II.2.2 L'Approximation de Born-Oppenheimer : 18

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock (les électrons libres): 19

II.2.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) : 20

II.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn : 21

II.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham : 22

II.2.4.3 Potentiel d'échange et corrélation : 23

II.2.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) : 23

II.2.4.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) : 24

II.2.4.4 Les pseudo-potentiels: 26

II.2.4.4.1 Introduction: 26

II.2.4.4.2 Détermination des pseudo-potentiels: 27
II.2.5 Résolution des équations de Kohn-Sham 28
II.3 Code de calcul (Quantum ESPRESSO.....30
II.3.1 Introduction : 30
II.3.2 Simulations de base 30
II.3.3 PWSCF.....30
Références.....32

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1 Introduction 34
III.2 Détails de calcul 34
III.2.1 Simulations de base.....35
III.2.2 L'algorithme du PWSCF 35
III.2.2.1 Préparation des fichiers d'entrée (input fille) 35
III.2.2.2 Interface graphiques : PWgui 37
III.3 Les Propriétés Structurales 39
III.4 Propriétés électroniques 45
III.4.1 Structure de bande électronique 45
III.4.2 Densité d'´etats électronique 46
III.5 Relation de dispersion des phonons 48
III.6 Densité d'´etats des phonons 49
Références.....51
Conclusion générale.....52

Introduction générale

Introduction générale :

Les semi-conducteurs CdTe et ZnTe ainsi que leurs alliages ternaires sont actuellement étudiés en raison de leur importance d'une part en tant que matériaux photo-réfractifs massifs et d'autre part pour leurs applications potentielles comme détecteurs nucléaires **[1]**.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines .

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent **[2]**. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction. Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales.

D'autre méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basés sur la théorie quantique fondamental, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger **[3,4]** .

Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux

matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très couteuses ou même irréalisables en laboratoire **[5]** .

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) **[6]** qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Dans ce travail, nous avons utilisé le code PWSCF pour le calcul des propriétés électroniques telles que les structures de bandes, la densité de charge des binaires CdTe et ZnTe .

Le code PWSCF permet de calculer proprement et d'une façon relativement économique en temps, des paramètres physiques, dont les résultats sont en très bon accord avec l'expérience. La connaissance des densités de charge dans les solides revêt un intérêt primordial et fondamental en sciences des matériaux. Elle nous renseigne sur la nature de la liaison Cristalline. Les calculs relatifs à cette densité de charge ont été faits aux points de haute symétrie Gamma.

Ce mémoire est organisé comme suit:

- Dans le premier chapitre, nous rappelons les propriétés physiques, électroniques, et vibrationnelles des matériaux étudiés.

- Le 2eme chapitre est consacré à la théorie de la densité fonctionnelle « DFT ».

- Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs, leur interprétation ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Références bibliographies:

[1] Hidenori Hiramatsu, Takayoshi Katase, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono: Superconductivity in Epitaxial Thin Films of Co-Doped SrFe2As2 with Bilayered FeAs Structures and their Magnetic Anisotropy; Appl. Phys. Express,1, 101702, (2008).

[2] Rapport Les Céramiques Industrielles, Etude réalisée par le CARMA, octobre 1999.

[3] J.Bobroff, La Science au présent, Encyclopaedia Universalis, 2004.

[4] Charles Q. Choi "Iron Exposed as High-Temperature Superconductor", Scientific American, (2008).

[5] W. Guyard, M. Le Tacon, M. Cazayous, "Evolution of the gaps through the cuprate phase-diagram", arXiv:0708.3732, Aug. 2008.

[6] Onnes, H. Kamerlingh, " The Superconductivity of Mercury " Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nos. 122 and 124, 1911.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux étudiés :CdTe,ZnTe

I.1 Introduction :

Les matériaux CdTe et ZnTe sont des semi conducteurs II-VI résultent de l'association d'un élément de la colonne II et d'un élément de la colonne VI du tableau périodique de Mendeliev. Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photos détectrices dans UV, le visible ou dans l'infrarouge.

Les atomes Zn et Cd possèdent 02 électrons de valence sur leur dernière orbitale **s** tandis que la couche périphérique de Te comporte six électrons de valence dont deux sur l'orbitale s et quatre sur l'orbitale p.

a) Le tellurure de cadmium CdTe : [1]

Le CdTe est un composé défini binaire de masse molaire 240 g.mole^{-1} formé d'un élément métallique, le cadmium (Z = 48, $4d^{10}5s^2$) et d'un élément semi-métallique, le tellure (Z = 52, Eg = 0,33eV [1], $4d^{10}\,5s^2 5p^6$).

Parmi les semi-conducteurs II-VI, ce composé possède un numéro atomique élevé qui lui confère un coefficient d'absorption important pour les photons, et une bande interdite de 1,5 eV bien adaptée au spectre solaire. Ces propriétés font de ce matériau un bon candidat non seulement dans le domaine du photovoltaïque, mais aussi pour l'absorption de rayonnements plus énergétiques tels que les rayons X permettant notamment son application en imagerie médicale.

Usage :

- Cellules photovoltaïques (panneaux solaires)
- Industrie des semi-conducteurs
- Détection des infrarouges et des rayonnements ionisants
- Préparation de nanopolymères de CdTe pour l'imagerie médicale

b) Le tellurure de zinc ZnTe :[2]

Le Tellurure de zinc est un composé chimique binaire avec la formule chimique ZnTe. Il a l'apparence de cristaux de rubis rouge ou poudre gris ou brun-rouge.

Sa structure cristalline est cubique, comme celle du diamant et de sphalérite. Il peut également être préparé sous forme de cristaux hexagonaux.

Il peut facilement être dopé et, par conséquent, il est l'un des matériaux semi-conducteurs les plus courants utilisés dans l'optoélectronique.

Tellurure de zinc trouve des applications dans les domaines suivants:

c) LED et diodes laser
d) Cellules solaires
e) imagerie Tetrahertz
f) Détecteur électro-optique
g) interférométrie Holographic
h) des dispositifs de conjugaison de phase optique laser.

I.2. Propriétés physiques :

I.2.1. Configuration électronique des composés :

Les composés semi-conducteurs du type II-VI à structure zinc blende sont formés des éléments des colonnes IIA-B (Zn, Cd) et VIB (Te) du tableau périodique de Mendeleïev, comme il est montré dans **le tableau I.1** ci-dessous :

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

Tableau I.1 **|** Tableau périodique des éléments II et VI étudiées [3].

La configuration électronique atomique et le numéro atomique des atomes constituants les composés étudiés sont illustrés dans le **tableau (I.2).**

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

Tableau I.2 : La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés**.[4]**

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 sp3 où chaque cation (élément II) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anion (élément VI) et réciproquement (figure I.1).

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

I.2.2 Propriétés structurales :

Les semi conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

a) Structure Zinc Blende (sphalérite):[5]

La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé II-VI : les atomes du groupe II en : (0,0,0); (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0), et les atomes du groupe VI en : (1/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,1/4); (3/4,1/4,1/4); (1/4,3/4,3/4). La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite, présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure I.1.b).

Le groupe d'espace est F43m. Les atomes de cadmium (ou Zinc) et les atomes de tellure forment deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube.

La différence du paramètre de maille entre *CdTe* (a_0 = 6,48 Å) et *ZnTe* (a_0 = 6,10 Å) est très importante (≈ 5,8%).

Ce désaccord de maille joue un rôle primordial dans la réalisation d'hétéro-structures et permet la réalisation de boîtes quantiques par épitaxie.

Ces matériaux se cristallisent dans deux structures différentes: la structure cubique «sphalérite» et la structure hexagonale «Würtzite». La structure cubique est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression [6].

On peut assister, sous certaines conditions, à des transitions de l'une à l'autre ou à l'existence des deux structures en même temps.

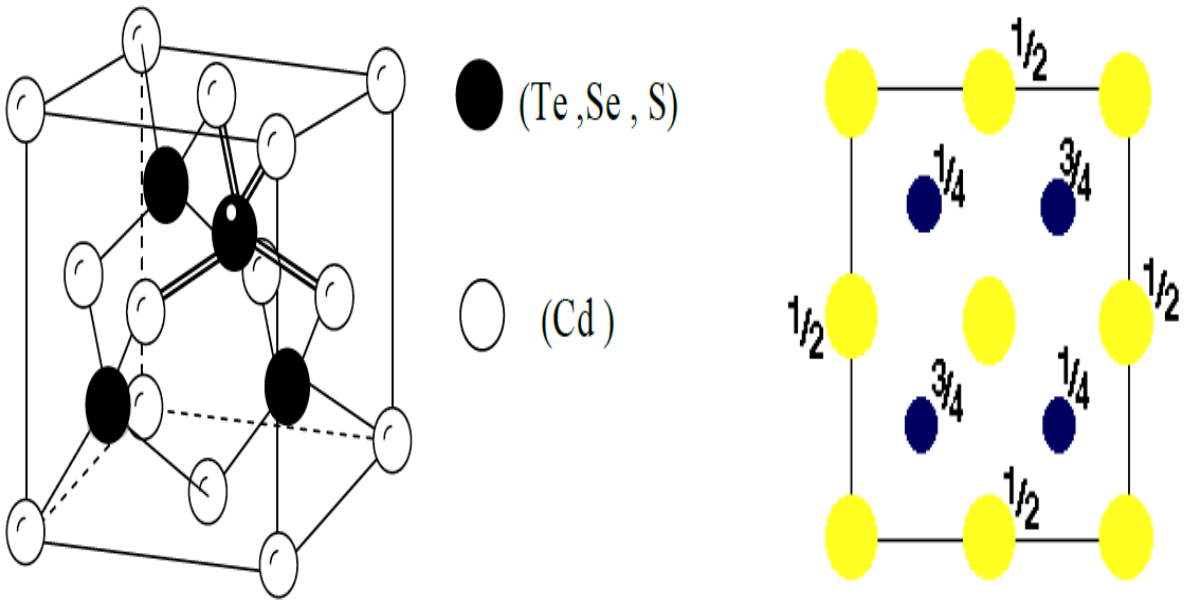


Fig. I.1.a Maille élémentaire de la structure cubique de CdTe et ZnTe [7]

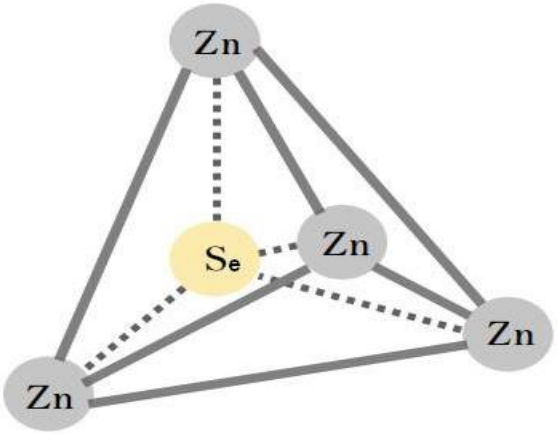


Figure I.1.b : Structure zinc blende de ZnTe avec le tétraèdre.[8]

b) La structure Würtzite (Hexagonal):

La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé II-VI. Les atomes du groupe II occupent les positions (0,0,0) et (1/3,1/3,1/2) et les atomes du groupe VI occupent les sites (0,0,u) et (1/3,2/3,1/2+u), avec u=3/8; un atome du groupe II est entouré de quatre atomes du groupe VI disposées aux sommets d'un tétraèdre. Le groupe d'espace est p63mc.

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

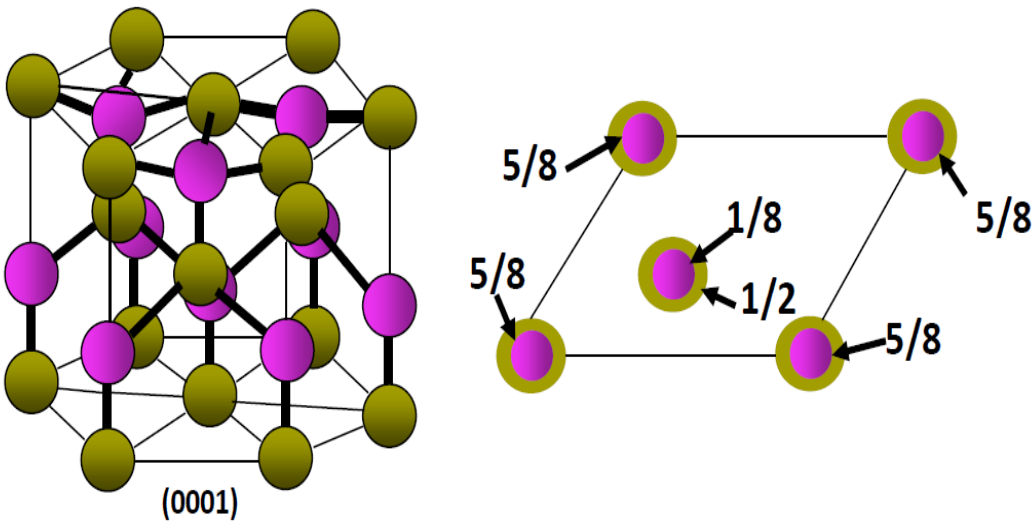


Figure I.2 : Structure Würtzite (Hexagonal) [9]

Matériaux	Zinc Blende		***Würtzite***	
	a(A)	E_g (eV)	a(A)	c(A)
CdTe	6.479	1.525	4.583	7.484
ZnTe	6.101	2.283	4.314	7.044

Tableau I.3 *:* Paramètres de mailles et les gaps des matériaux étudiés [9].

I.2.3 La structure de bande électronique:[10]

Les matériaux binaires *CdTe* et *ZnTe* sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la fig. I.3). L'absorption et l'émission de lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde c'est-à-dire sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons.

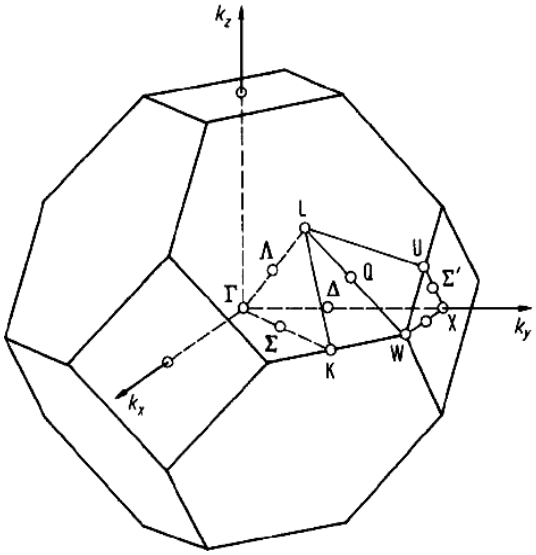


Figure I.3 Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc [10].

La bande de conduction est deux fois dégénérée au point Γ et possède la symétrie Γ6. La structure de bande, calculée avec le formalisme du pseudopotentiel [11], est représentée sur la (fig. I.4).

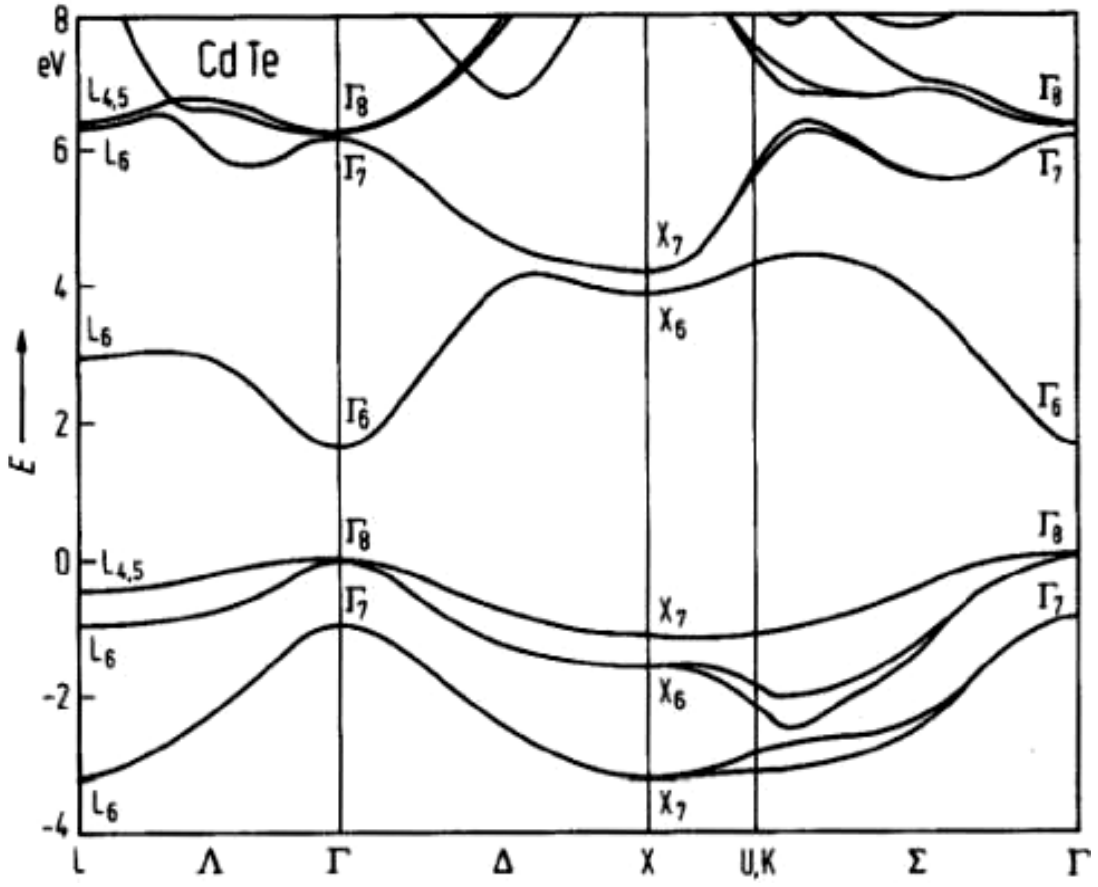


Figure I.4 Structure de bande électronique de *CdTe* déterminée par la méthode du pseudo-potentiel empirique [10]

La largeur de bande interdite *Eg*, les constants diélectriques statiques ε0 et ε∞ et les masses effectives des porteurs sont présentés dans le tableau I.1, qui indique les valeurs de ces paramètres près du point Γ.

Grandeur physique	Valeur
E_g	1606 meV
ε_∞	7,4
ε_0	10,6
Δ_{SO}	0,90 eV
$m_{hh,z}$	0,4
M_e	0,096
E_g	1606 meV

Tab. I.4 Valeurs de quelques paramètres physiques de *CdTe* [11]

a) I.2.4 Propriétés optiques et électriques :

Le CdTe est un semi-conducteur à gap direct, sa structure de bande (fig. I.4) [5], lui permet des transitions verticales radiatives entre la bande de valence et la bande de conduction (fig. I.5a). Il présente une large bande interdite, d'environ 1.51eV à température ambiante, ce qui lui donne un seuil d'absorption optique dans le domaine de l'infrarouge.

a - semi-conducteur à gap direct, (les transitions sont verticales radiatives).

b- semi-conducteur à gap indirect, les transitions sont obliques (non radiatives)

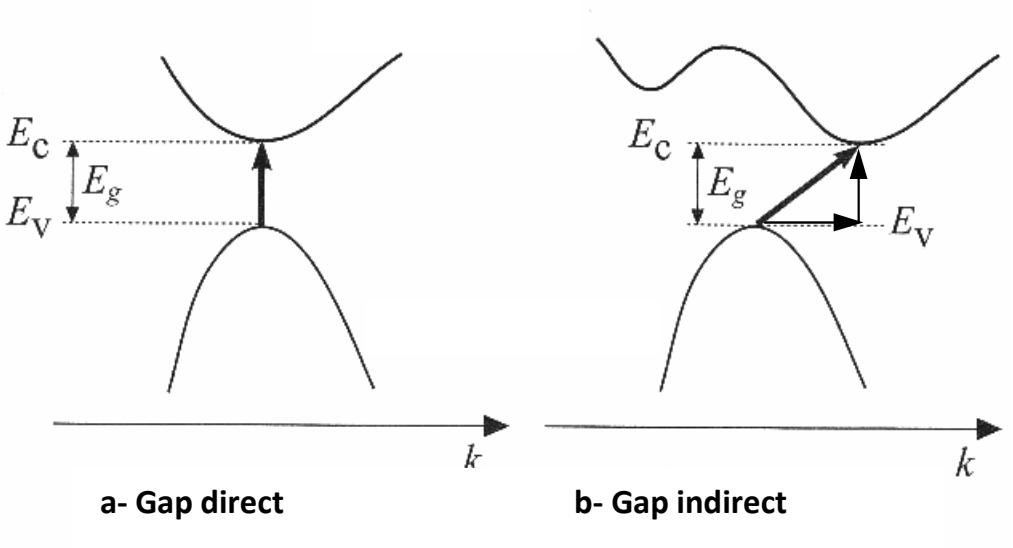


Figure I.5 Transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction[12]

CdTe peut présenter les deux types de conductivité n ou p; leur obtention, facile à contrôler, justifie les multiples applications de ce matériau dans le domaine de l'optoélectronique, notamment en détection infrarouge et en tant que substrat pour l'épitaxie des couches de *CdHgTe*. Le changement de type est aussi possible, notamment sous atmosphère de *Cd* [13].

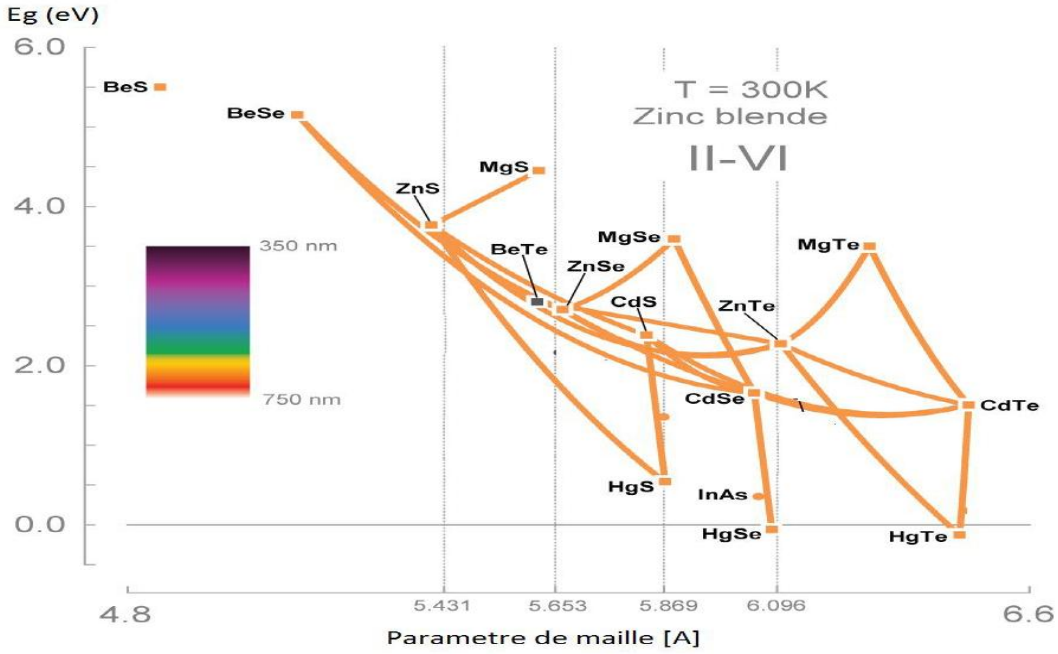


Figure I.6 Bande interdite des matériaux II-VI en fonction du paramètre de maille[14]

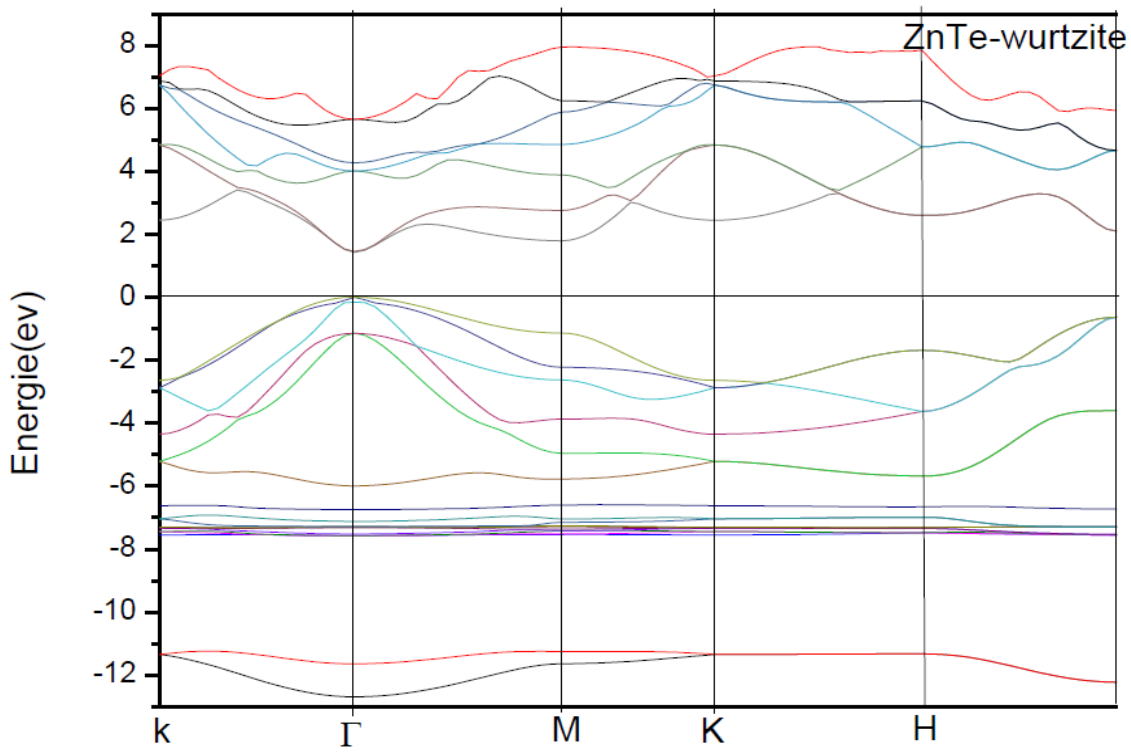


Figure I.7 Structure de bande électronique de *ZnTe* [15]

Les bandes d'énergie donnent l'énergie possible d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier,

seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et bandes de conduction dont la plus haute et plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap.

Pour le composé ZnTe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au point symétrie Γ. Par conséquent, ce composé possède un gap direct sous la direction *(Γ→Γ)*. **[16]**

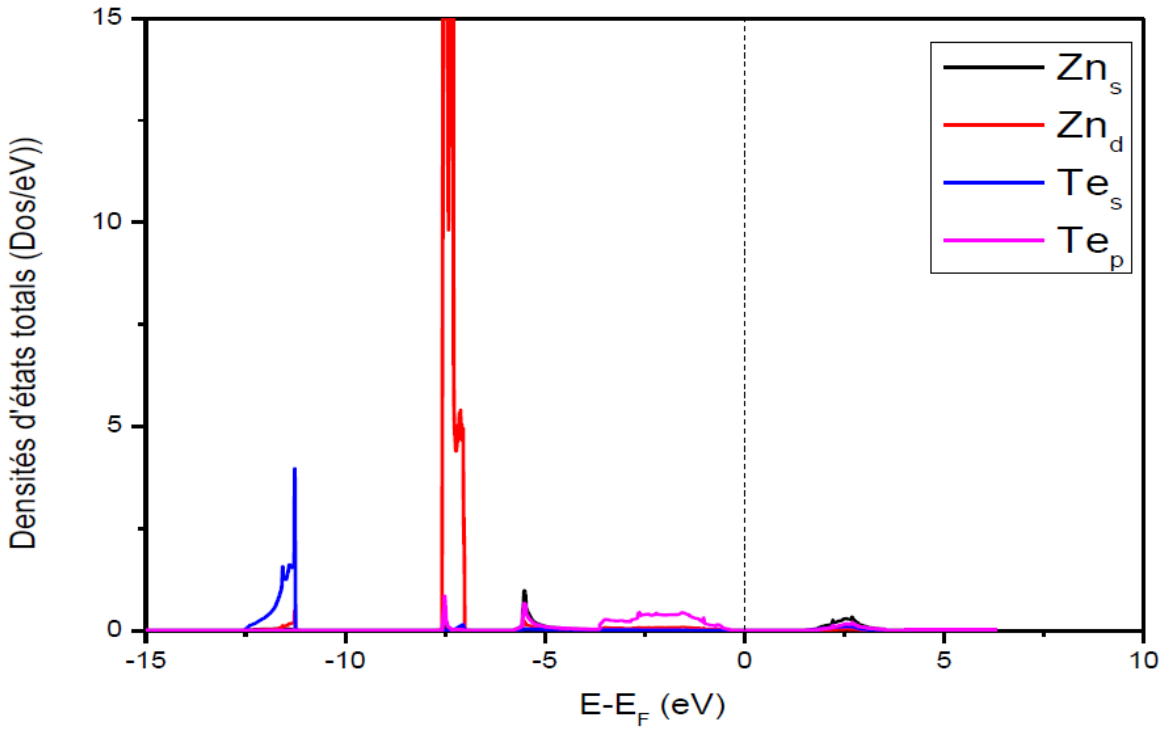
I.2.5 Densité d'états (DOS) :[17]

La densité des états électronique est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et conduction. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectre des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états des densités totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

La densité d'états de composé ZnTe et donnée par les figures (I.8, I.9) qui illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA dans les deux phases Zinc-blende et wurtizite. Le niveau d'énergie de fermi est pris comme origine des énergies.

En analysant les DOS partielles, Nous voyons que la densité d'états totale (TDOS) de du ZnTe peut être divisée en deux parties séparées entre elles par le gap fondamental, On note que la bande de conduction (BC) est dominée par les états p des Te (5p) et l'orbitale 4s du cation Zn.

D'après la figure I.9 La première partie de la bande de valence la plus basse en énergie; a une largeur de 1.46 eV pour ZnTe est dominée essentiellement d'orbitales s de l'anion (Te) avec une faible participation de caractère s du Zn. La région suivante est séparée de la première par un gap de 3.51 eV, dans cette structure les électrons d du cation (Zn) contribuent à la formation du grand pic dans la DOS. La structure localisée dans l'intervalle énergétique -5.94 eV et le niveau de Fermi prend son origine à partir de l'hybridation d'états de 5p de Te avec une faible contribution de caractère s du Zn.



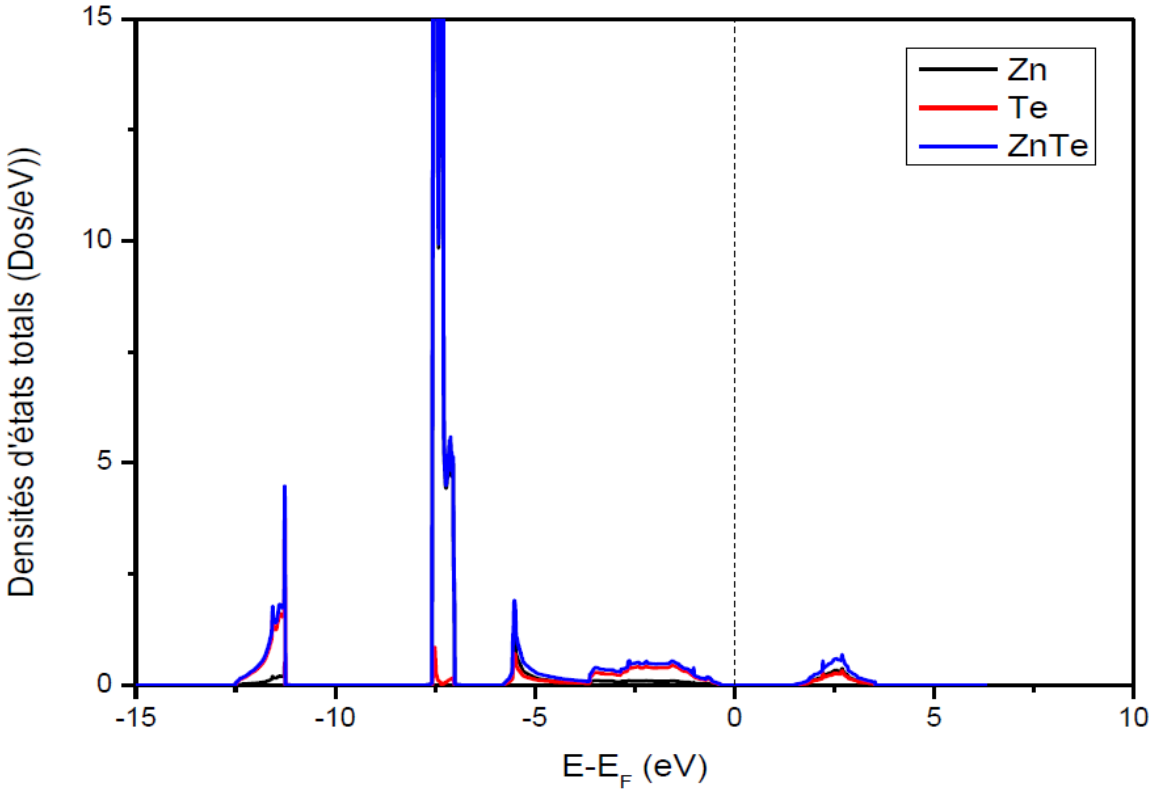


Figure I. 8 La densité des états totales et partiels obtenues par la LDA pour le composé ZnTe dans la phase zinc-blende[18]

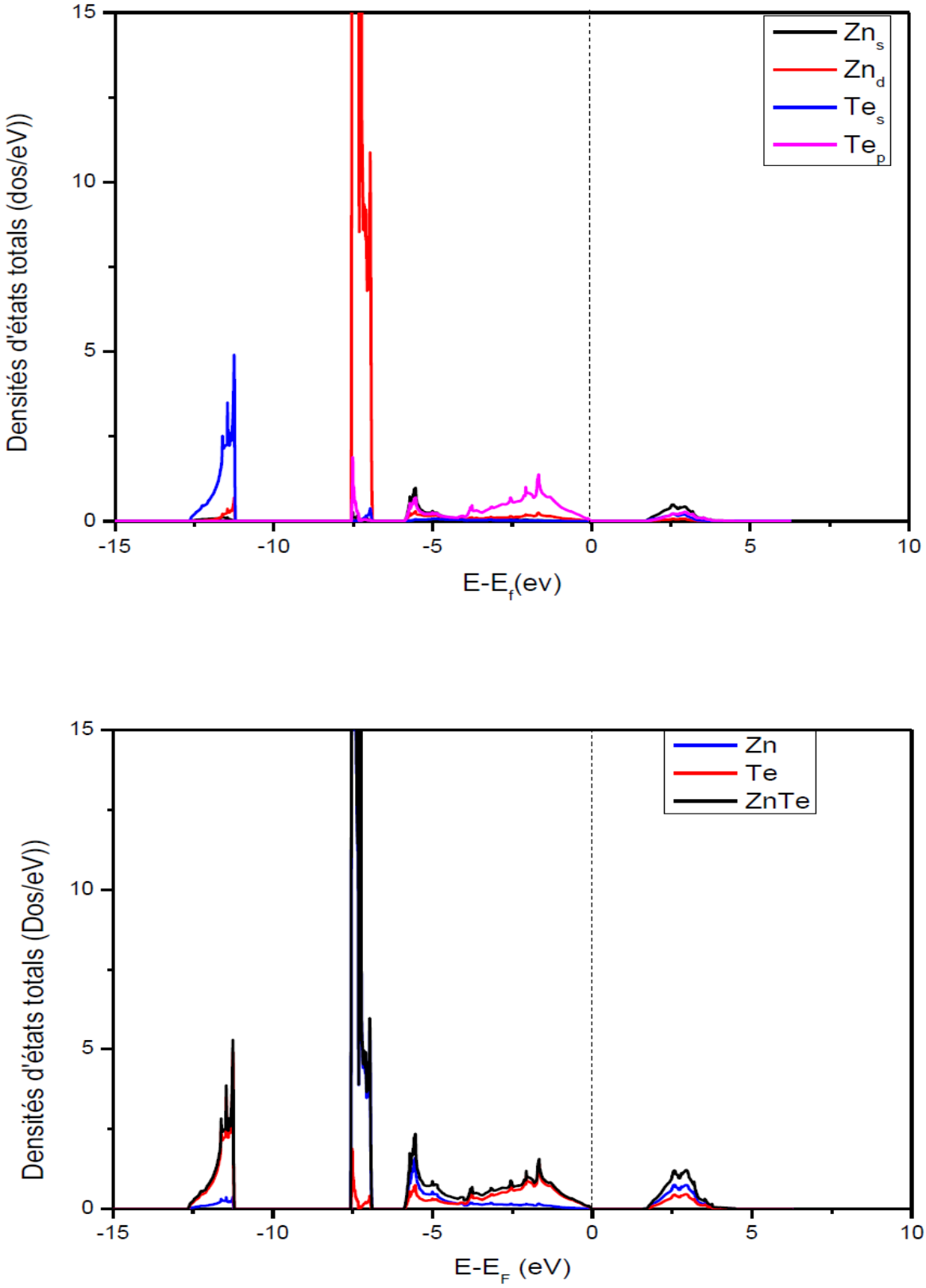


Figure I. 9 La densité des états totales et partiels obtenues par la LDA pour le composé ZnTe dans la phase wurtzite [18]

Référence :

[1] X.Gonze et al,comput.Master.Sci 25,478(2002)

[2] ABINIT: First Principe approach to material and nanosystem properties, Computer Physics communications 180 (2009) 2582.

[3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev 136 (1964) B864

[4] D. M. Ceperley, B. J. Alde r, Phys. Rev. Lett 45 (1980) 566

[5] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev B 23 (1981) 5048

[6] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev B 43 (1991) 1993

[7] www. Abinit.org

[8} N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev B 43 (1991) 1993

[9] Mimoire,.Master Sciende de la matiére, Mazaàche.Mariem ,2016

[10] Mimoire,.Master Sciende de la matiére,kouici Djamila

[11] B. N. Brahmi, A. E. Merad, M. R. Boufatah, propriétés électroniques du ZnX (X=S, Se, Te) via des approximations quantiques etude par la fonctionnelle de la densité, CNPA VIII, Béjaia 11-13 novembre 2008.

[12] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, Phys review B Vol 52 (1995)3.

[13] M. Lidner, G.F. Sch¨otz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 6401.

[14] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Mater. Chem. Phys. 92(2005) 333.

[15] M. Lindner, G.F. Schötz, P. Link, H.P. Wagner, W. Khun, W. Gebhardt, J. Phys.Condens. Matter 4 (1992) 6401.

[16] O. Maksimov, M.C. Tamargo, Appl. Phys. Lett 79 (2001) 782.

[17] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Computational Materials Science 38 (2006) 29., Springer-Verlag, Berlin, 2001 (Chapter 7).

[18] Z. Nourbakhsh, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction :

La théorie de la densité fonctionnelle « DFT » et les méthodes **ab initio** qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables dans les dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et un temps de calcul plus ou moins rapide.

Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de la fonctionnel de densité, théorie de base des calculs de premier principe. Nous citerons ensuite les m´méthodes d'approximation utilisées : l'approximation de la densité´e locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. On passera ensuite aux méthodes du premier principe avec les différentes améliorations apportées à la mméthode APW et on finira par une présentation de la méthode du pseudo potentiel de type Ab-initio.

II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité:

II.2.1 Equation de base :

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

$$H\Psi = E\Psi \qquad (II.1)$$

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) Et des particules légères, charges négativement (électrons). si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de (N+ZN) particules en interaction électromagnétique qui est un problème a plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système compose de cinq termes : l'énergie cinétique des Noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux :

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

Avec :

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

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

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

$V_{n-e} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r_i} - \vec{R_I}|}$: Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|}$: Energie potentielle de répulsion entre les électrons

L'équation de Schrödinger s'écrit donc sous la forme suivante :[1]

$$H\Psi = \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2{}_i - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2{}_I - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r_i} - \vec{R_I}|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R_I} - \vec{R_J}|} \right] \Psi = E\Psi \qquad \text{(II.3)}$$

Plusieurs questions sont posées autour de ce problème :

- Comment résoudre le problème à N corps ?
- Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?

Pour résoudre cette équation en a recours à certain approches.

II.2.2 L'Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904- 1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger [2] Supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons, ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapide que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante. Cette approximation est basé sur approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de BO» [3].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être définit comme :

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

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

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

Avec : Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de Ne électrons.

Ou $E_{total} = E_e + E_{noy}$ (II.6)

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

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

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock (les électrons libres):

En 1927, Hartree [3] propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes nanoélectroniques.

$$\boldsymbol{\Psi}_{approch_e}=\boldsymbol{\Psi}_1\,(\boldsymbol{r}_1)\,.\boldsymbol{\Psi}_2\,(\boldsymbol{r}_2)\,\ldots\boldsymbol{\Psi}_N(\boldsymbol{r}_N) \qquad (\text{II.7})$$

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

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

$$\langle H\rangle = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \qquad (\text{II.8})$$

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

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi i(r) = E_i \Psi i(r) \qquad \text{(II.9)}$$

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

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (II.9) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons j ≠ i, chacun étant dans son état Ψj :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3 r' \qquad \text{(II.10)}$$

Où: $\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_i(r')|^2$ (II.11)

Pour chaque densité électronique au point r', il existe N équations de la forme (II.9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels U(r). Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires.

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

II.2.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) :

La densité électronique ρ(r) étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en Cette quantité est défini de la façon suivante [5]:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int_{tout\ l'espace} \dots \int_{tout\ l'espace} \Psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)\ \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)\ d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \qquad \text{(II.12)}$$

Et : $N = \int_{tout\ l'espace} \rho(\vec{r})\ d\vec{r}$ (II.13)

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn .

II.2.4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn [8]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique ρ(r) est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe V_{ext} (r) et donc entre $\rho_{fond(r)}$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond}. .

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

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

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \qquad \text{(II.14)}$$

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

II.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham :

En 1965 Walter ***Kohn et Lu Sham*** [9] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord, ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental ρ_{fond}.

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

$$V_{eff}(r)[\rho(r)] = (V_{e-n}(r) + V_{Hatree}(r) + V_{xc})[\rho(r)] \qquad \text{(II.15)}$$

avec

$V_{Hatre}(r)$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{Hatree}(r) = \int \frac{\rho_{(\acute{r})} d\acute{r}}{|r-\acute{r}|} \qquad \text{(II.16)}$$

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

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \qquad \text{(II.17)}$$

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

$$\left(-\frac{\hbar}{m}\nabla^2 + V_{eff((\vec{r})}\right)\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \qquad \text{(II.18)}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j|^2 \qquad \text{(II.19)}$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II-1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations.

Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique.

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

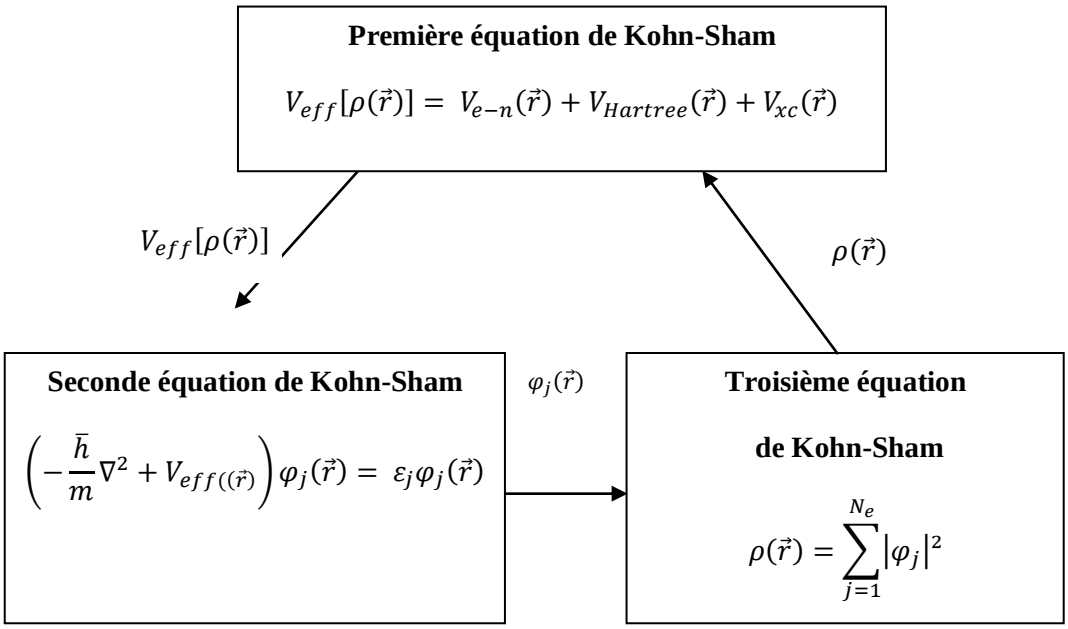


Figure (II.1) Organigramme des équations de Kohn et Sham.

II.2.4.3 Potentiel d'échange et corrélation :

La DFT est au stade des équations de Khon-Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. La seule ambiguïté dans l'approche de *Kohn* et *Sham* (*KS*) est le terme d'échange-corrélation qui est inconnu. La complexité formelle de ce dernier rend la

résolution des équations de *KS* difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité,

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles à savoir qu'il s'agit de deux types d'approximations [14]

- *l'approximation de la densité locale* (LDA)
- *l'approximation du gradient généralisé* (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.2.4.3.1. Approximation de la densité locale (LDA) : [17]

Dans leur article original, [9] *Kohn* et *Sham* ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA)(Local Density **A**pproximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) qui est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo). C'est une approximation qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange corrélation ne dépendent que de la valeur locale de ρ(r).

L'énergie d'échange et corrélation s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho)=\int \varepsilon_{xc}^{om}(\rho=\rho(r))\,\rho(r)\,dr \qquad \text{(II.19)}$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ (r). Elle peut-être considérer comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \qquad \text{(II.20)}$$

Le terme d'échange $\varepsilon_{x(\rho)}$, appelé échange de Dirac [11], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{4}\rho(\vec{r})\right) \qquad \text{(II.21)}$$

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans les cas assez particuliers où la densité ρ (r) varie peu.

L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, à celle donnée par l'approximation Hartree-Fock [16]. La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte.
La LDA donne, par exemple une faible estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Aussi elle ne permet pas de corriger le problème de self interaction.
Il a été également noté que :
- Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue [19] ;
- Les longueurs de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.
- Les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées et l'erreur peut même avoisiner les 50% dans quelques cas pathologiques [20, 21].

II.2.4.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité *n* et de sa variation locale| |. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées.

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité, en lui associée ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système.

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, En réalité la mise en oeuvre de cette approximation a abouti à des résultats désastreux. souvent moins bons que la LDA elle-même, la raison étant que ce développement a fait perdre toute signification physique au trou d'échange corrélation : les règles de sommation n'étant plus vérifiées, le trou d'échange pouvait devenir positif [16, 24].

Ces problèmes ont été contournés, d'une part en annulant tous les termes issus de la GEA qui ne permettaient pas au trou d'échange de rester partout négatif, et d'autre part en imposant aux trous d'échange et de corrélation le respect des règles de sommation exposées précédemment.

En pratique, elles traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

On notera en particulier qu'elles ne peuvent apporter en elles-mêmes aucune aide à la compréhension des principes physiques sous jacents [10, 16, 25].

Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT .

L'expression du terme exchange-corrélation s'écrit dans sa forme générale

$$E_{xc}^{GGA}[\rho;\nabla\rho] = \int \varepsilon_{xs}^{GGA}\ (\rho(r),\nabla\rho(r))dr \qquad \text{(II.22)}$$

- Une région interstitielle restante entre les sphères.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant un symétrique sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon Rα. Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. 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

II.2.4.4 Les pseudo-potentiels:

II.4.4.1 Introduction:

Un pseudo-potentiel est un potentiel analytique dans lequel sont baignés les électrons de l'atome non inclus dans le cœur. Son rôle est de singer le vrai potentiel engendré par le noyau et les électrons de cœur affin de n'avoir à traiter explicitement que les électrons de valence de l'atome.

La décomposition en ondes planes orthogonalisée (opw) est une méthode éprouvée qui est associée à l'utilisation de pseudopotentiels pour représenter l'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques écrantés par les électrons de cœur.

Le formalisme de cette théorie a été introduit par Philips et Kleiman en 1959 [8], puis par Bassini et Celli en 1966 et fut par la suite développé par des autres chercheurs.

Ce formalisme s'appuie sur un concept qui stipule que les états cristallins des bandes de conduction et de valence doivent être orthogonaux aux états du cœur. Cette idée a constitue le principe de base de l'OPW [12]. Grace à cette théorie beaucoup de problèmes ont été résolus, ainsi elle a permis de prédire les caractéristiques essentielles de la structure quantique des solides bien avant que ces caractéristiques ne soient déterminées expérimentalement. Le développement de la théorie du pseudo-potentiel a pris un essor considérable par l'introduction de la méthode des pseudo-potentiels empiriques qui donna des résultats très fiables concernant la structure électronique des solides et leurs propriétés optiques, puis a été développée en l'adoptant pour l'étude des surfaces et de l'ionicité. Le principe de Cette méthode de calcul considère seulement les électrons de valences. Les électrons de cœur sont supposés être bloqués dans une configuration atomique et les électrons de valence circulent sous un faible potentiel.

C'est-à-dire, le pseudo-potentiel permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

II.4.4.2 Détermination des pseudo-potentiels:[18,19,20]

Le pseudo-potentiel cristallin peut être fondé à partir des pseudo-potentiels atomiques et de facteurs de structure qui placent les pseudo-potentiels dans leurs positions appropriées dans le

cristal. Les facteurs de structure peuvent être obtenus à partir de l'analyse aux rayons X du cristal.

Il existe plusieurs méthodes pour construire des pseudo-potentiels :

1- Le choix des paramètres se fait en imposant aux pseudo-potentiels de reproduire quelques grandeurs mesures du solide. Ce potentiel peut être utilisé pour calculer d'autres propriétés et analyser des données expérimentales. Cette approche est appelées la méthode du pseudo-potentiel empirique.

2- Le calcul des pseudo-potentiels se fait directement à partir d'information sur la structure atomique. La partie du potentiel dû au réarrangement des électrons (puisque les atomes se condensent dans le solide) peut être calculée en utilisant les fonctions d'onde.

Lorsque le problème est résolu de façon auto-cohérente, cette méthode est appelée « méthode du pseudo-potentiel auto-cohérent ».

Il est plus judicieux d'utiliser la transformé de Fourier du pseudo-potentiel, le pseudo-potentiel dans l'espace réciproque.

A cause de la périodicité du réseau, seule la connaissance du potentiel atomique pour des vecteurs d'onde spécifiques du réseau réciproque G est nécessaire.

La série de Fourier correspondante peut être tronquée à partir de certaines valeurs des vecteurs d'onde pour deux raisons:

a- Le pseudo-potentiel est faible.
b- Sa valeur près du cœur n'est pas prise en considération. Par exemple, seules les trois premiers coefficients ou facteurs de forme V(G) sont nécessaires pour obtenir les niveaux énergétiques du cristal. Ainsi le problème se réduit à recherche les V(G) pour les atomes ioniques du cristal.

II.2.5 Résolution des équations de Kohn-Sham :[20]

Les choix d'implémentation de la DFT, représentés sur la figure (II.2), concernent les quatre parties principales de l'équation, à savoir :

- **L'énergie cinétique :** qui peut être traitée de manière non-relativiste pour les éléments relativement légers et relativiste pour les éléments lourds.
- **Le choix du potentiel :** Qui dépend du choix de la base utilisée pour décrire le système.

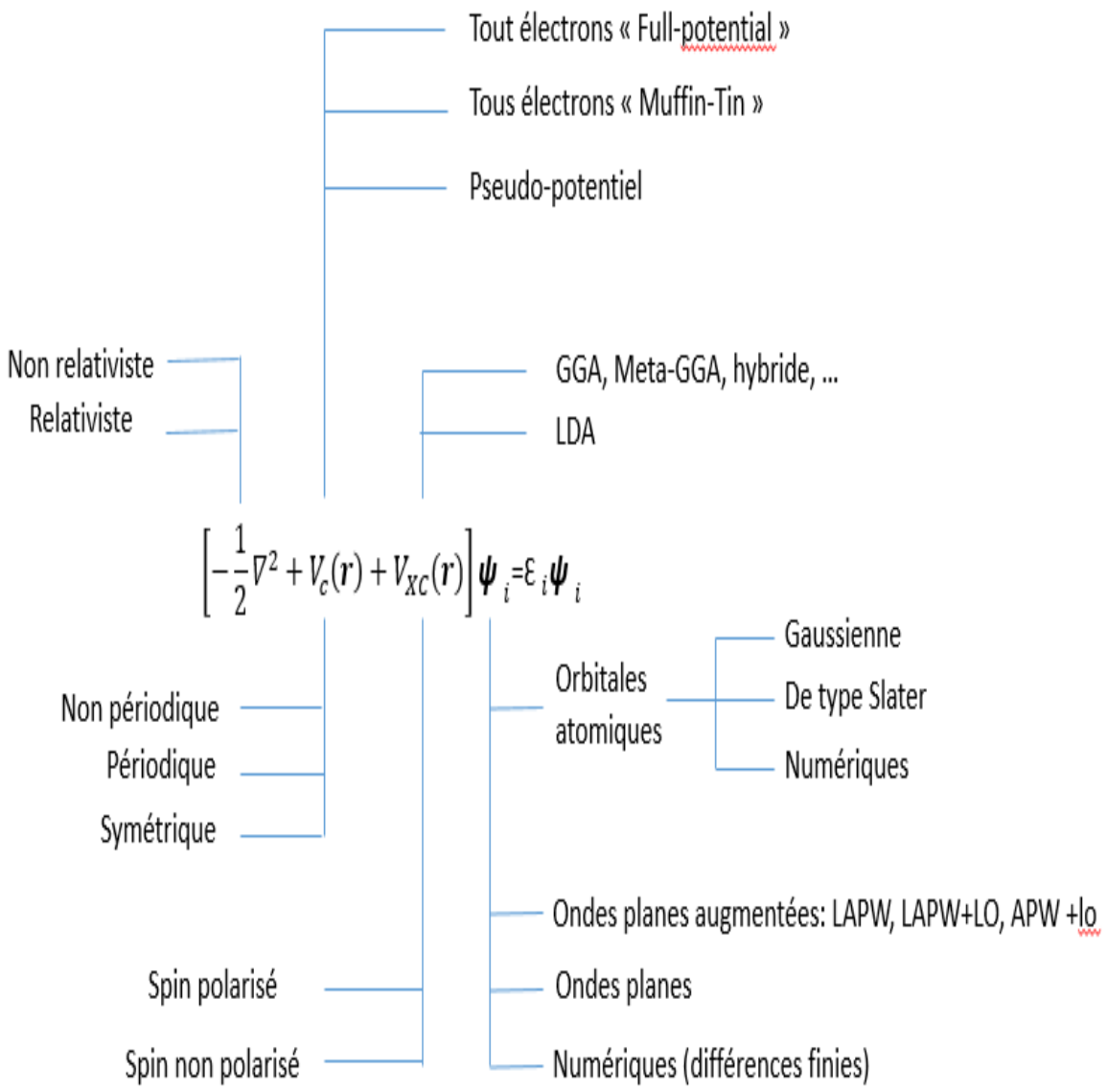
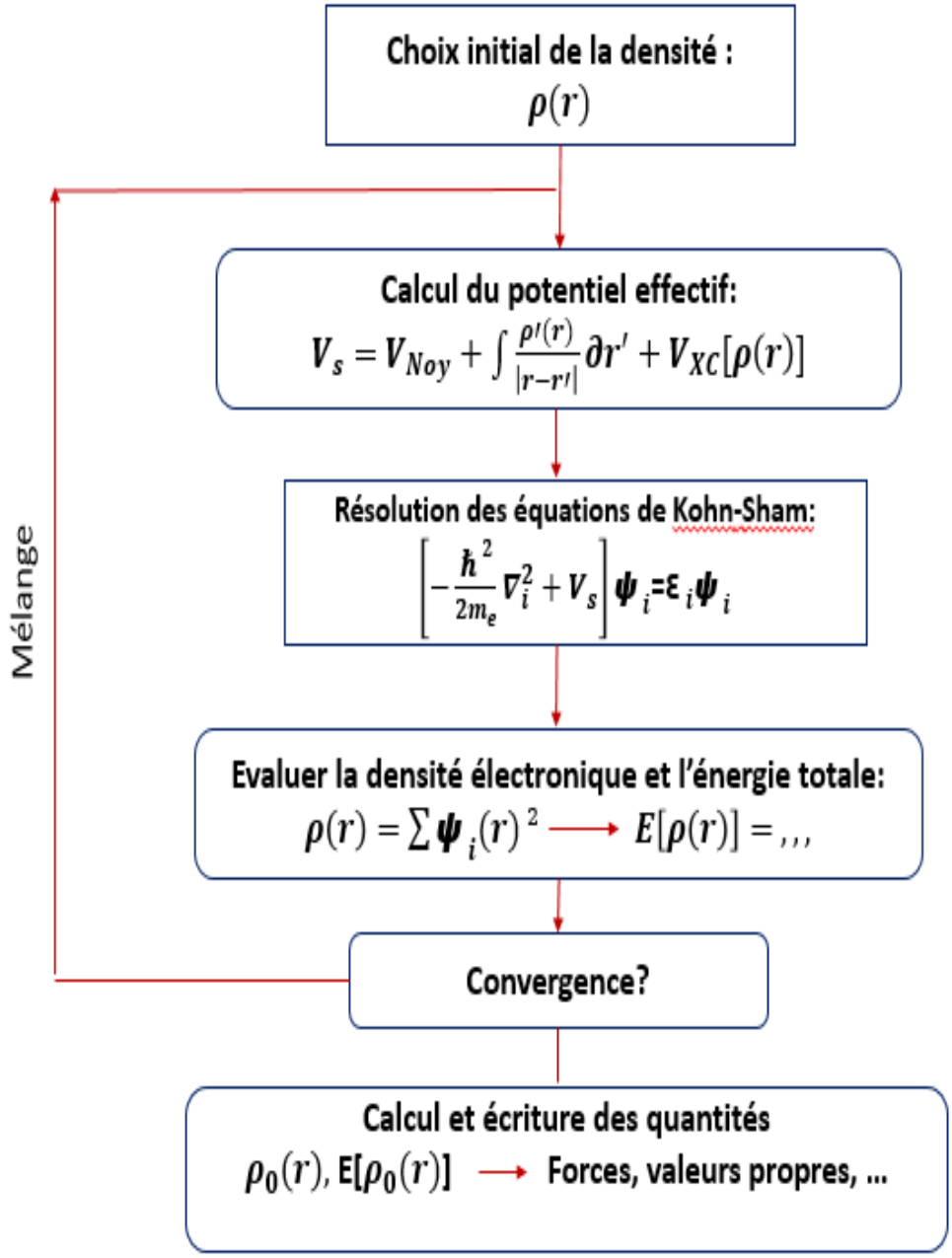


Figure (II.2) Schéma représentant les différents choix d'implémentation de la DFT.



Figure(II.3) Processus itératif "self-consistent" permettant de résoudre les équations de Kohn-Sham [19]

- Le terme d'échange-corrélation : Qui est évalué selon l'approche que l'on juge adéquate pour le type de propriétés que nous cherchons à étudier (ex. La LDA rend bien compte de la structure géométrique, mais a tendance à sous-estimer le magnétisme).
- La base choisie pour la fonction d'onde : De type orbitales localisées dans le cas des molécules ou ondes planes dans le cas des réseaux cristallins ... etc.

II. 3 Code de calcul : (Quantum ESPRESSO)

II.3.1 Introduction :

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels .

Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les coeurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA,GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

II.3.2 Simulations de base : [20,21]

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales ;
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio ;
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons phonons, spectres infrarouge ...etc. ;
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ;

Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT, qui sont décrites en détail dans la base d'aide de la suite.

II.3.3 PWscf [21] :

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme Pwscf ; celui-ci implémente une approche itérative a_n d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode pseudo-potentiel et ondes planes.

L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser et la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration). La convergence s'obtient via la méthode de Broyden , l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul.

L'optimisation structurale (relaxation) est réalisée en utilisant l'algorithme de Broyden_Fletcher_Goldfarb_Shanno (BFGS), et peut impliquer les coordonnées atomiques, la forme et la taille de la cellule primitive.

Ce chapitre met donc en place le cadre théorique dans lequel sont réalisées nos simulations, et permet d'avoir une idée globale sur les mécanismes et la nature des calculs effectués. Les détails concernant la mise en place de l'environnement de calcul sont donnés dans le chapitre suivant, ainsi que les résultats obtenus et leur discussion.

Références

[1] E. Schrödinger, Ann.phys,79, 489, (1926); E.Schrondinger, Ann.Phys.,79, 361,(1926).

[2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).

[3] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).

[4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930).

[5] R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Science Publication), (1989).

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

[7] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).

[8] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).

[9] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).

[10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Physics. Rev. B 46, 6671, (1992) .

[11] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).

[12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Physics. Rev. Lett. 45, 566, (1980).

[13] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971).

[14] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).

[15] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).

[16] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1937).

[17] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, 19, 35 (1982).

[18] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, in Electron structure and optical properties of

Semiconductors(Springer series in solid state, N.Y 1998)

[19] Sommerfeld,Z. Phys.47, 1 (1928)

[20] A. Davidov,Théorie du solide(1980).

[21] P. Giannozzi and all. Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics : Condensed Matter, 21(39) :395502, 2009.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1 Introduction :

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivées …), les propriétés électronique telles que (la structure de bande, la densité d'états) et les propriétés vibrationnelles (relation de dispersion des phonons) pour les composés ZnTe et CdTe.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code Quantum ESPRESSO. Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme Pwscf ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode pseudo-potentiel et ondes planes. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf utilise la GGA et la LDA. La convergence s'obtient via la méthode de Broyden, l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul [1].

III.2 Détails de calcul :

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels . Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les coeurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés Ultrasoft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA,GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale LDA : local Density Approximation) paramétrisée par **perdew** et **Wang** [2].

- L'approximation du gradient généralise GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par **perdew**, **Burke** et **Ernzerhof** [3].

III.2.1 Simulations de base [4] :

Parmi les simulations de base qui pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales ;
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio ;
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT) qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouge ...etc. ;
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ;

Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours dedéveloppement, tel que la TDFT.

III.2.2 L'algorithme du PWSCF :

III.2.2.1 Préparation des fichiers d'entrée (input fille) :

C'est un fichier écrit en langage fortran avec un éditeur de texte approprié englobant tous les paramètres physiques des matériaux à étudiés tel que le paramètre de maille(celldm), l'énergie de coupure (écutrho), les pseudo-potentiels PPs utilisés dans le calcul ainsi leurs type (LDA ou GGA),les méthodes de calcul de la densité électroniques, les positions et les masses atomiques de chaque élément et enfin les vecteurs d'ondes K de la première zone de Brillouin .

Ce ficher est indispensable pour le lancement de calcul. Nous donnons un exemple des fichiers utilisés dans le calcul des énergies d'équilibre :

a) Fichier input pour le CdTe (CdTe.scf.in)

```
&CONTROL
  calculation  = "scf",
  prefix = "CdTe",
  pseudo_dir = '/home/nasa/bouallaoui/QEdir/pseudo/',
   outdir = '/home/nasa/bouallaoui/pwscf/' ,
 /
&SYSTEM
        ibrav=0,
```

```
        celldm(1) =6.631

         nat=4,
         ntyp= 2,
         ecutwfc =80.0,
         ecutrho = 360 ,
         occupations = 'smearing' ,
         degauss = 0.01 ,
         smearing = 'gaussian' ,
/

&ELECTRONS
        conv_thr = 1.0d-8 ,
        mixing_mode = 'plain' ,
        mixing_beta = 0.7 ,
        diagonalization = 'david' ,
/
ATOMIC_SPECIES
  Cd 112.411 Cd.pz-mt_fhi.UPF
   Te  127.60000  Te.pz-mt_fhi.UPF

ATOMIC_POSITIONS (alat)
Cd      2.010975287   0.487933254  -0.051360548
Cd      1.234717421   0.199473387   0.448322227
Te      1.051679030   0.488287222  -0.051814333
Te      1.830251369   0.199830262   0.448810714

K_POINTS (automatic)
2 2 2 0 0 0
```

b) Fichier input pour le ZnTe (ZnTe.scf.in)

```
&CONTROL
  calculation  = "scf",
  prefix = "ZnTe",
  pseudo_dir = '/home/nasa/bouallaoui/QEdir/pseudo/' ,
   outdir = '/home/nasa/bouallaoui/pwscf/' ,
 /
&SYSTEM
         ibrav=0,
         celldm(1) =6.216,
         nat=4,
         ntyp= 2,
         ecutwfc =80.0,
         ecutrho = 380 ,
         occupations = 'smearing' ,
         degauss = 0.01 ,
         smearing = 'gaussian' ,
```

```
/
&ELECTRONS
        conv_thr = 1.0d-8 ,
        mixing_mode = 'plain' ,
        mixing_beta = 0.7 ,
        diagonalization = 'david' ,
/
ATOMIC_SPECIES
  Zn 65.38    Zn.pz-van_ak.UPF
  Te  127.60000  Te.pz-mt_fhi.UPF

ATOMIC_POSITIONS (alat)
Zn      2.010975287   0.487933254  -0.051360548
Zn      1.234717421   0.199473387   0.448322227
Te      1.051679030   0.488287222  -0.051814333
Te      1.830251369   0.199830262   0.448810714

K_POINTS (automatic)
1 1 1  0 0 0
```

III.2.2.2 Interface graphiques : PWgui[5] :

Il existe plusieurs interfaces graphiques conçues pour le quantum espresso, Le PWgui reste le mieux adapté et utilisé.

PWgui est une interface utilisateur graphique pour les programmes PWscf de la suite intégrée de codes de Quantum-ESPRESSO pour les calculs de structure électronique et la modélisation de matériaux à l'échelle nanométrique.

PWgui offre la possibilité de prendre en charge presque touts les programmes de PWscf tel que : *pw.x, neb.x, ph.x, pp.x, projwfc.x, bands.x, dos.x, d3.x et ld1.x.*

Cela signifie que PWgui peut "créer" ou "éditer" des fichiers d'entrée existants pour ces programmes. En outre, il est possible d'exécuter les programmes PWscf à l'aide de PWgui

PWgui peut également utiliser le programme XCrySDen [6] pour visualiser les structures atomiques à partir des fichiers d'entrée / sortie.

XCrySDen : est un programme de visualisation de structures cristallines et moléculaires visant à afficher des surfaces et des contours, qui peuvent être superposés à des structures cristallines et soumis à une rotation et à une manipulation interactives. Il fonctionne sous GNU / Linux.

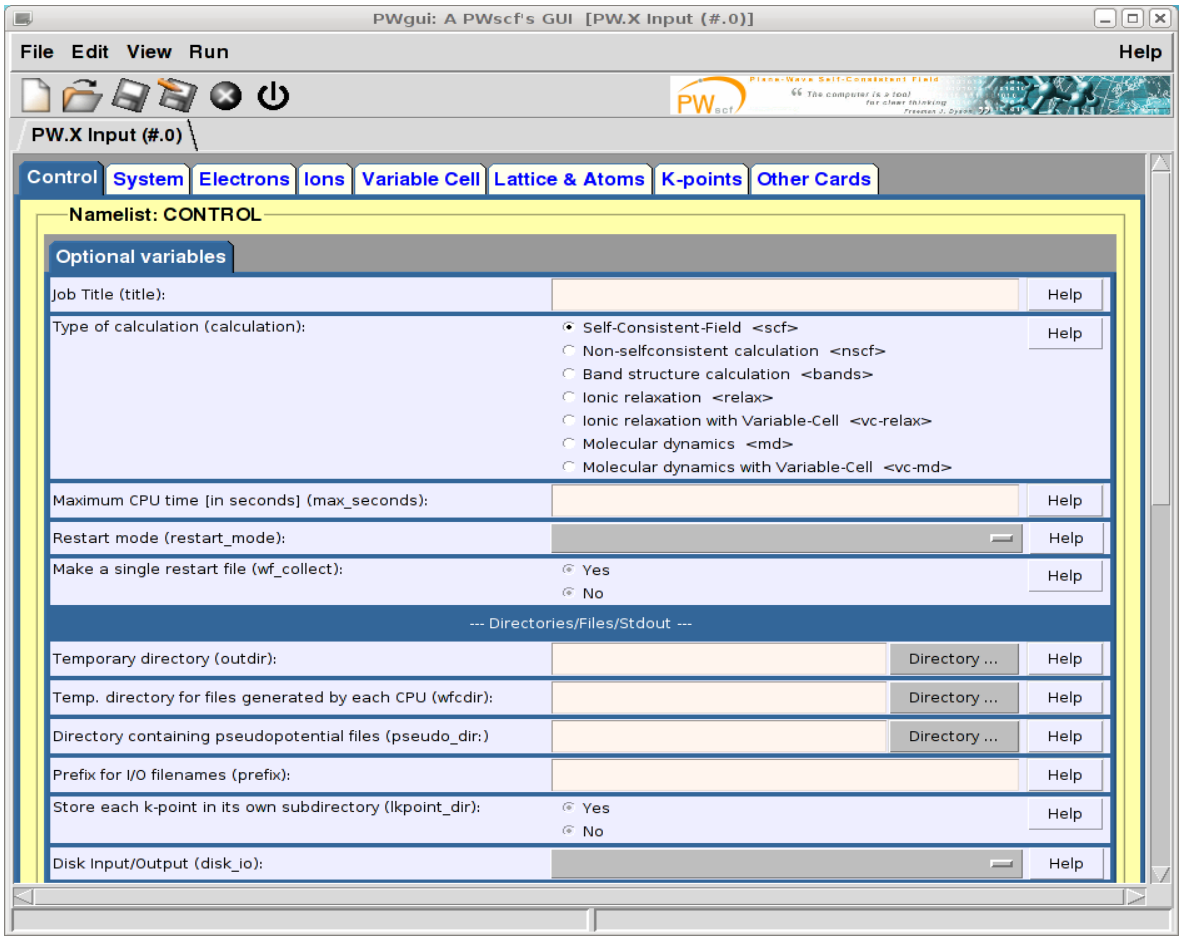


Figure III.1 *Fenêtre de l'interface utilisateur graphique PWgui*

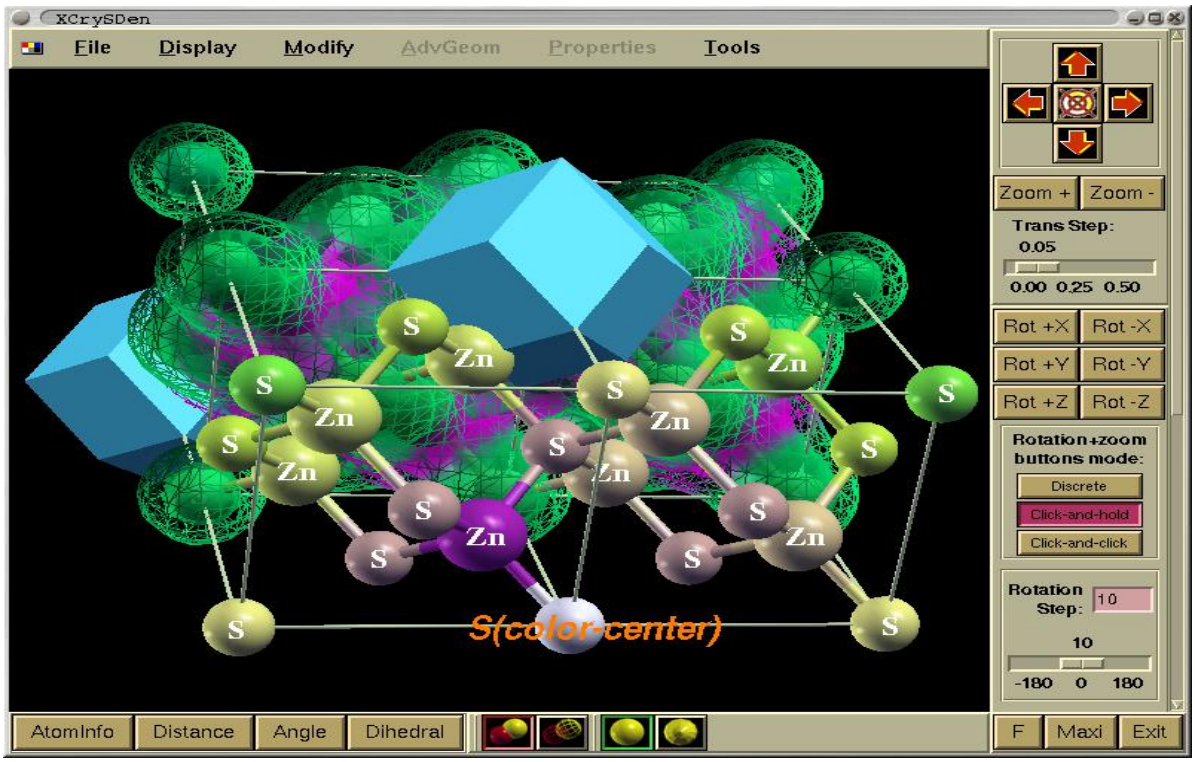


Figure III.2 *l'interface graphique de visualisation des structures cristallines* ***XCrySDen***

III.3 Les Propriétés Structurales :

Le CdTe et le ZnTe cristallisent dans la structure cubique, précisément la structure Zinc blende, aussi appelée sphalérite. La maille de cette structure se compose du deux réseaux cubiques faces centrées, décalés d'un quart de la diagonale du cube.

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important pour calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique.

De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles de la densité locale(LDA) et du gradient généralisée(GGA).

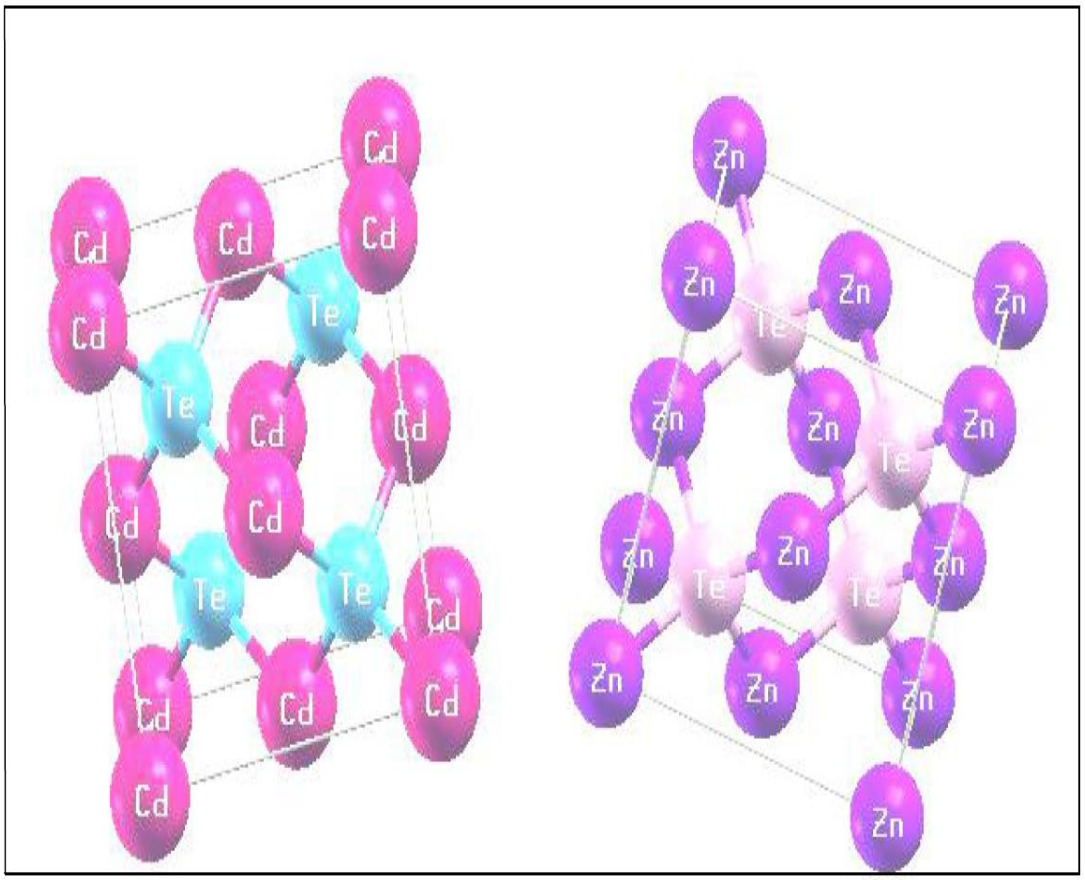


Figure III.3 | *La structure cristalline du CdTe et ZnTe.*

Nous avons effectué à l'aide du code PWSCF un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenue ont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan sont données par : [7]

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

Où B et B′ sont respectivement le module compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe **Etot**.

Le module de compressibilité et donné par la formule suivante :

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

B′ : La dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \qquad \text{(III.3)}$$

Dans les figures (III.1) et(III.2) nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les matériaux ZnTe et CdTe dans les approximations : LDA et GGA.

Ainsi que l'ajustement des points *Etot* (*V*) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan's respectivement.

La ligne continue représente le meilleur ajustement des points *Etot* (*V*) avec l'équation d'état de Murnaghan

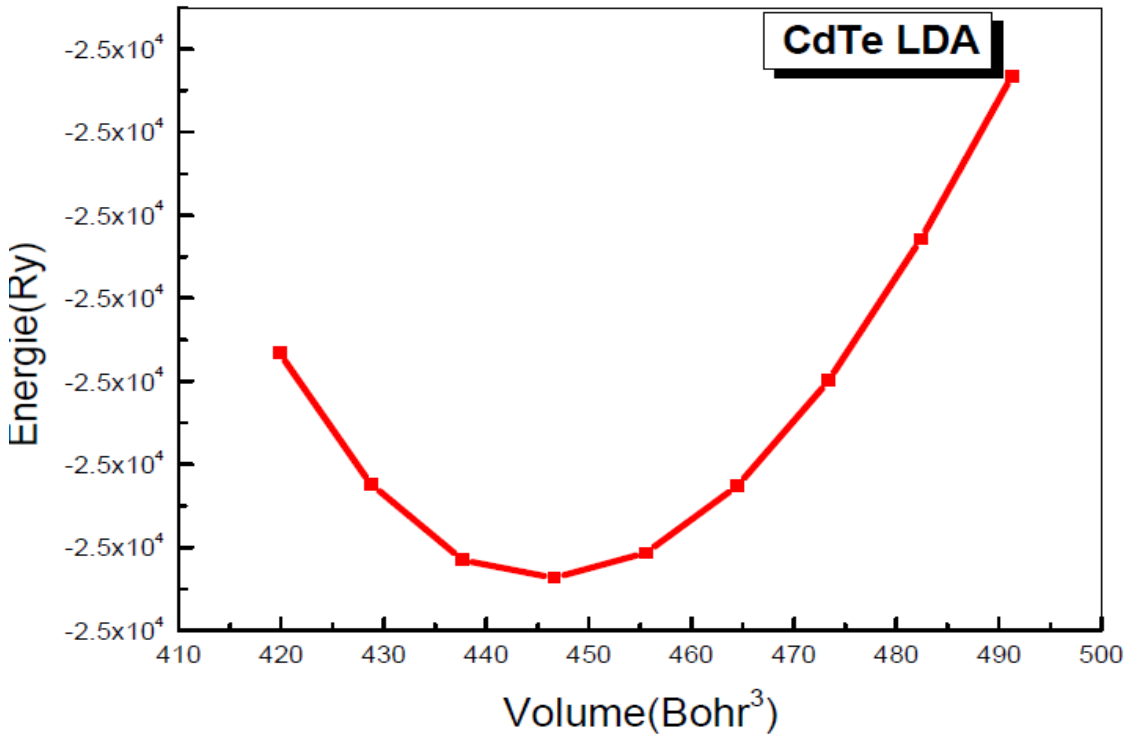


Figure III.4.a | *La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CdTe dans L'approximation: LDA.*

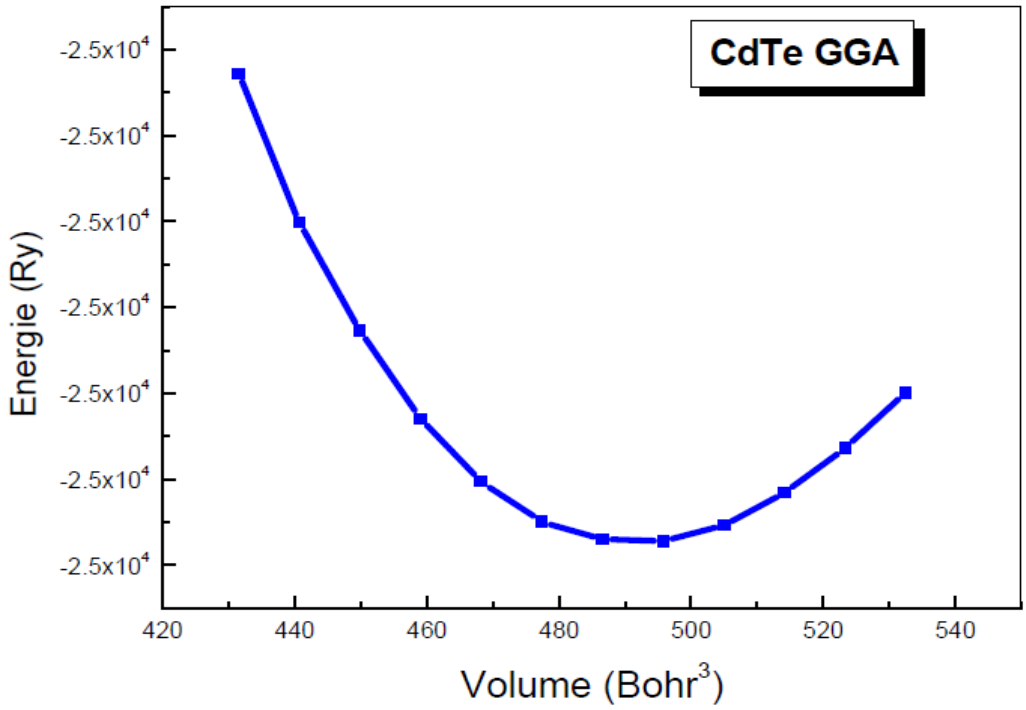


Figure III.4.b | *La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CdTe dans L'approximation: GGA.*

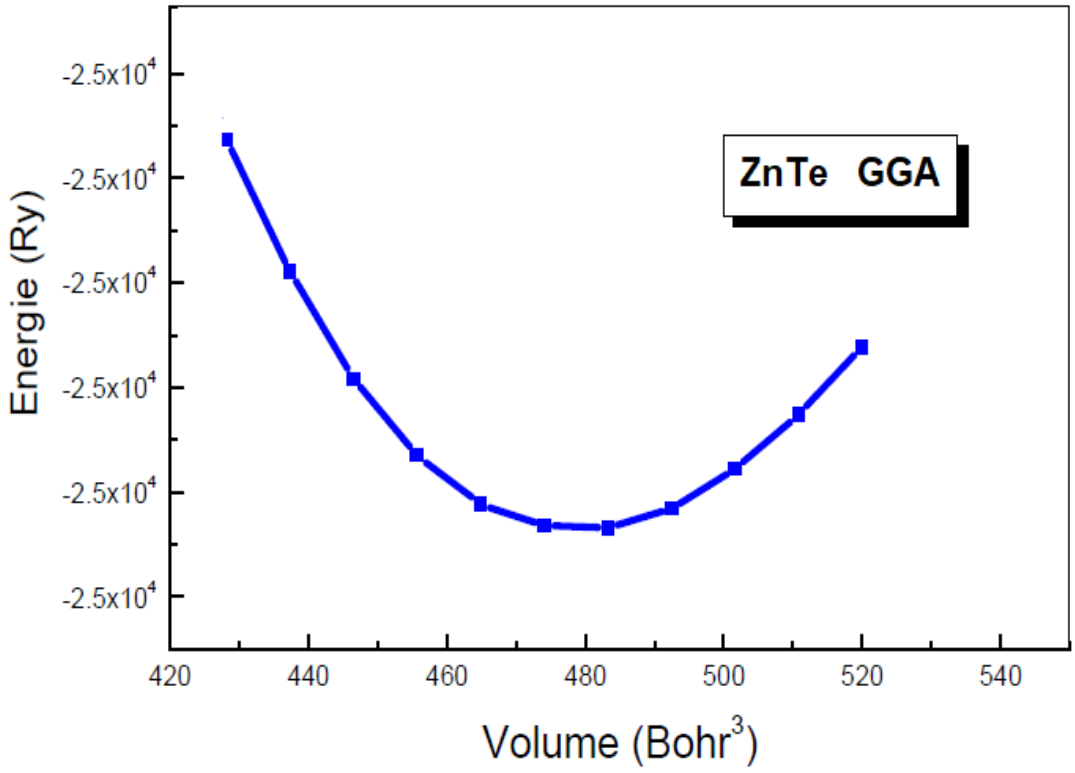


Figure III.5.a | *La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnTe dans L'approximation: GGA.*

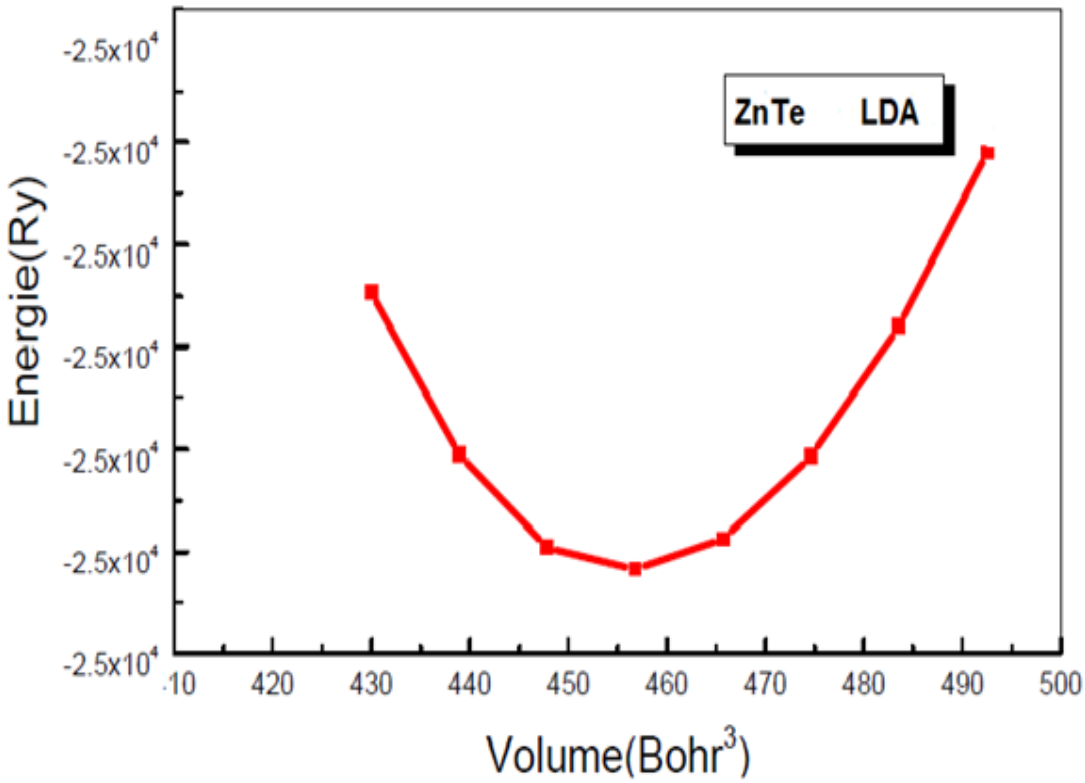


Figure III.5.b | *La Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnTe dans L'approximation: LDA.*

Les valeurs des paramètres ***a*** **,** les modules de compression B et leurs dérivées *B'* obtenues sont résumée dans les deux tableaux ci-dessous.

	Paramètre du réseau *a* (Å)	**Module de compressibilité B (GPa)**	***B'***
Nos calculs GGA	6.631	33.78	5.14
Nos calculs LDA	6.421	46.68	5.26
Exp, Ref. [7]	6.48	39	
LSDA, Ref. [8]	6.626	44.5	
GGA, Ref. [9]	6.43	48.94	

Tableau III.1 *Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' Pour le composé CdTe.*

	Paramètre du réseau *a* (Å)	**Module de compressibilité B (GPa)**	***B'***
Nos calculs GGA	6.216	45.16	4.14
Nos calculs LDA	6.017	58.68	5.12
Exp, Ref. [7]	6.05	53	
LSDA, Ref. [8]	6.210	65.12	
GGA, Ref. [9]	6.050	45.16	

Tableau III.2 *Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivée B' Pour le composé ZnTe.*

D'après les deux tableaux ci-dessous en remarque nos résultats pour les valeurs du paramètre de maille sont en bon accord avec l'expérience.

On constate une sous (sur) estimation des paramètres de maille calculés par l'approximation LDA (GGA) par rapport à l'expérience.

En effet, cette sous (sur) estimations sont de l'ordre de (2.3% -0.92 %) pour les composés CdTe et ZnTe respectivement.

L'erreur relative lorsqu'on utilise la GGA est cependant comprise dans l'intervalle 2.3%
et 2.6% alors que pour la LDA elle est comprise entre 0.92% et 0.54%, comme le montre le tableau (III.3) suivant :

Δa/a	CdTe	ZnTe
(GGA)	2.3%	2.6%
(LDA)	0.92%	0.54%

Tableau III.3 : *L'erreur relative de paramètre du réseau*

Sachant que le module de compression est sensible au variation du volume, les valeurs obtenus de ce dernier sont surestimées par l'approximation LDA et sous-estimées par l'approximation GGA .

Les résultats obtenus montrent que la structure la plus stable est celle de zinc blende parce qu'elle représente une énergie minimale à l'équilibre par rapport les deux autres phases (wurtzite, rocksalt)

Pour le module de compressibilité, le désaccord est de l'ordre de 0.1 % avec celui de la référence [9]. Jusqu'ici, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour La dérivé β' du module de compressibilité de CdTe dans la structure wurtzite. D'ailleurs, nos valeurs de la GGA montrent un accord meilleur avec les résultats théoriques rapportés dans les références [10].

III.4 Propriétés électroniques :

III.4.1 Structure de bande électronique :

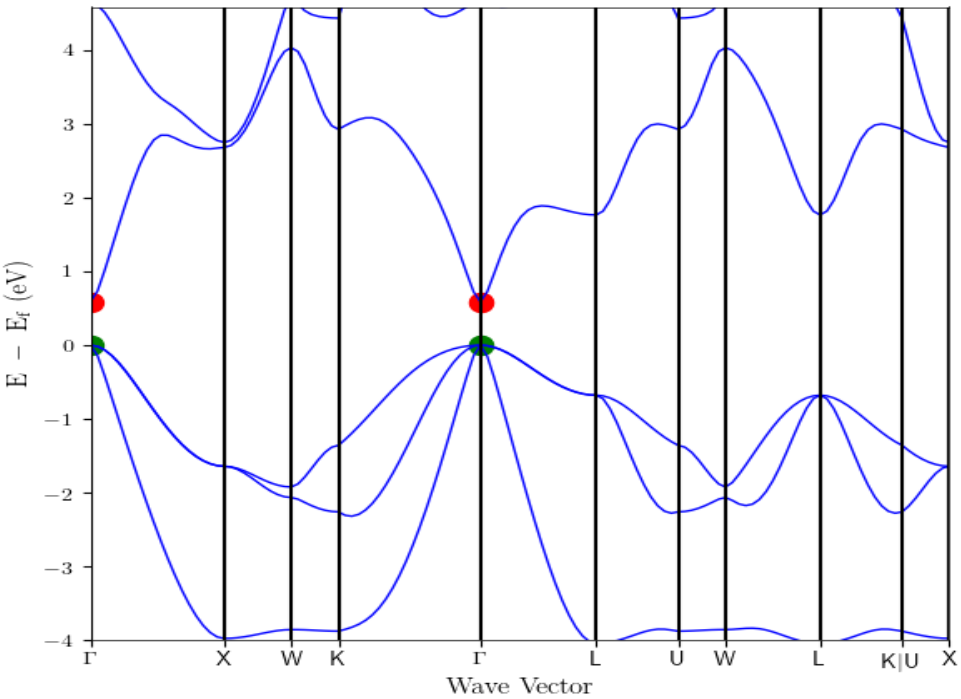


Figure III.6.a **|** Représentation de la structure de bande du compose CdTe dans la structure zinc-blende.

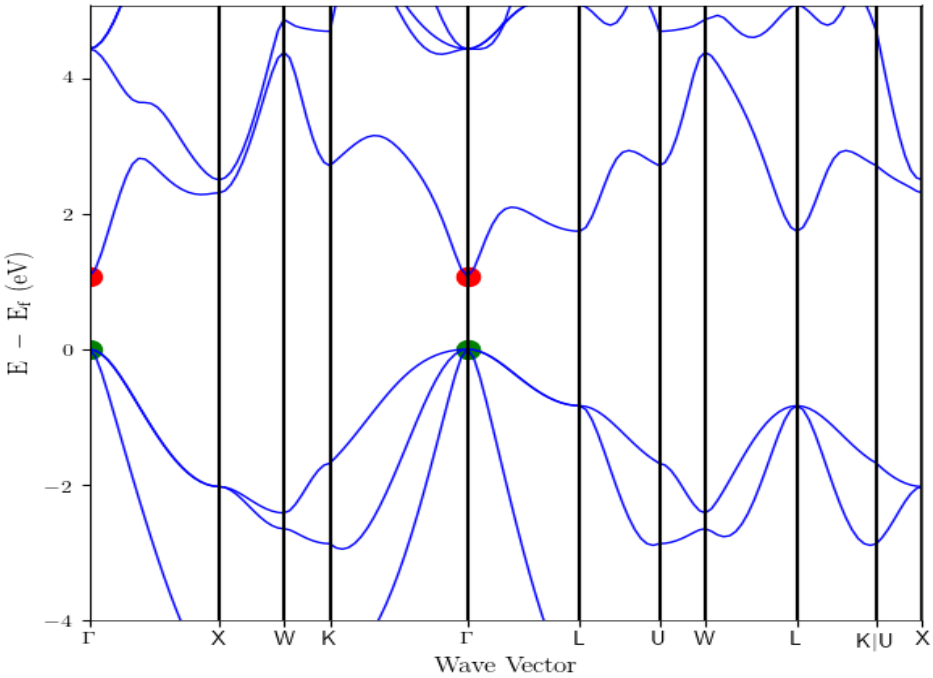


Figure III.6.b **|** Représentation de la structure de bande du compose ZnTe dans la structure zinc-blende

Après l'optimisation de composés binaires, on s'intéresse dans cette partie aux calculs des propriétés électroniques des matériaux.

Les Figure **(III.6.a et III.6.b)** représentent les structures des bandes des énergies des composés CdTe et ZnTe calculées le long des lignes de hautes symétries en utilisant LDA-PBE.

On sait que le gap d'énergie est défini comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Pour les matériaux CdTe et ZnTe le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouve dans le point de symétrie Γ c.a.d un gap direct au point de haute symétrie Γ-Γ dont la valeur est 0.88eV et 1.6 eV respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats théorique publiés mais en désaccord avec l'expérience. En remarque que La bande de conduction est deux fois dégénérée au point Γ et possède la symétrie Γ6.

Les matériaux binaires *CdTe* et *ZnTe* sont des semi-conducteurs à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin. L'absorption et l'émission de lumière peuvent alors se faire avec conservation du vecteur d'onde c'est-à-dire sans impliquer d'interaction avec d'autres quasi-particules comme les phonons.

III.4.2 Densité d'´etats électronique :

Les densités d'´états des composés ZnTe et CdTe ont été calculées pour les valeurs des Constantes du réseau d'équilibre. Nous pouvons distinguer trois plages importantes de la bande de valence : VB1 , VB2 et VB3.

La densité d'´états de ces matériaux figures (III.7) et (III.8) montre que la contribution de l'orbitale *p* de l'anion Te est dominante prés du maximum de la bande de valence avec une très faible contribution des deux orbitales *S* et *p* du cation (Zn, Cd).

La région VB2 provient de l'orbitale *d* du cation et la troisième région VB3 a pour origine l'orbitale *p* de l'anion Te. Pour la bande de conduction CB1 elle est formée principalement de l'orbitale *p* de l'anion Te.

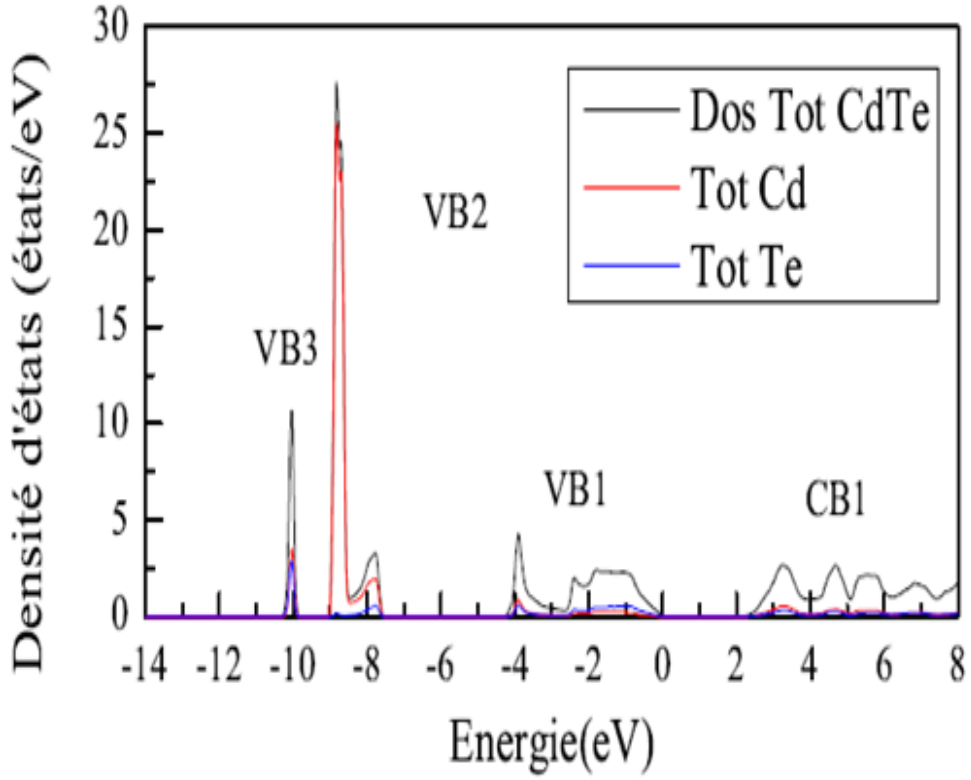


Figure III.7 **|** Densités d'états totales du composé CdTe

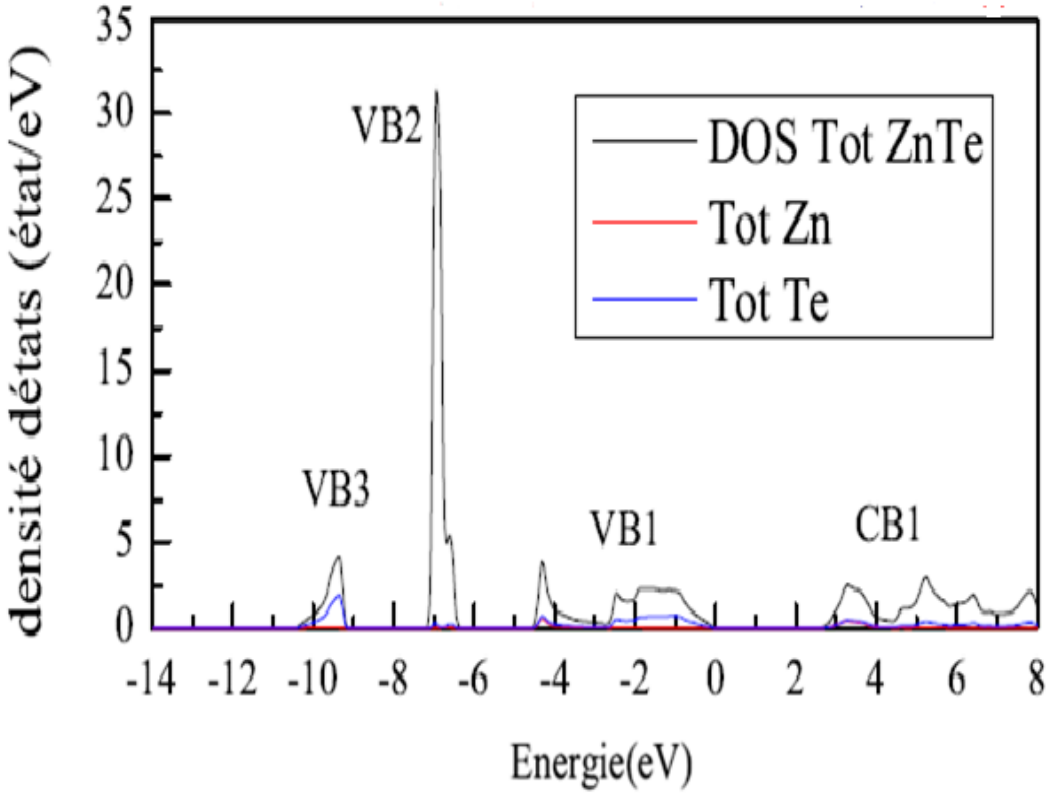


Figure III.8 **|** Densités d'états totales du composé ZnTe

III.5 Relation de dispersion des phonons :

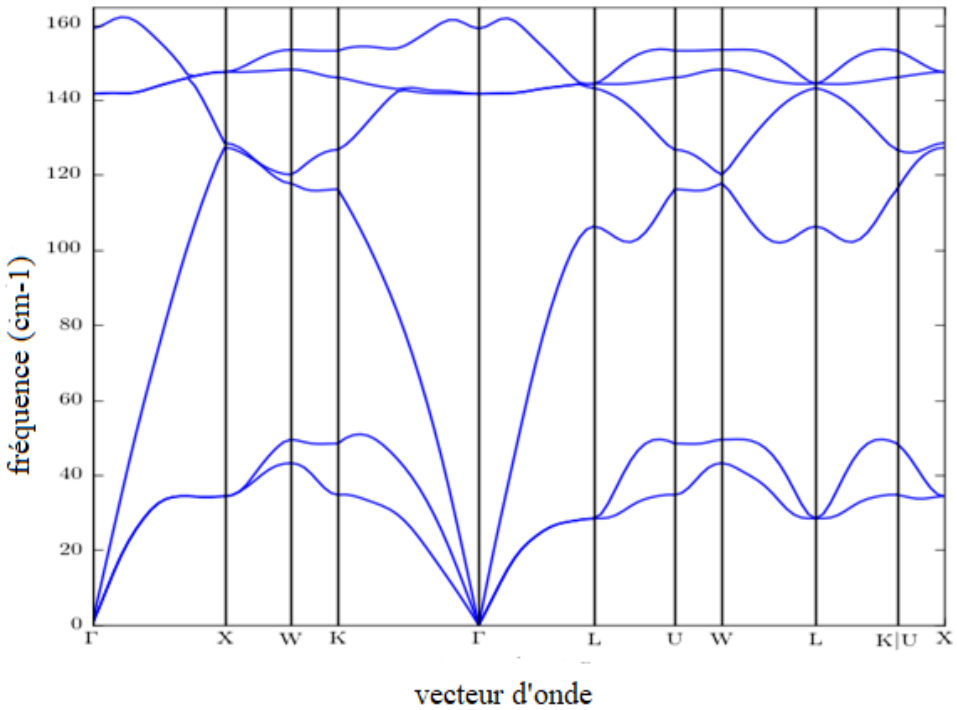


Figure III.9 **|** relation de dispersion des phonons pour le CdTe

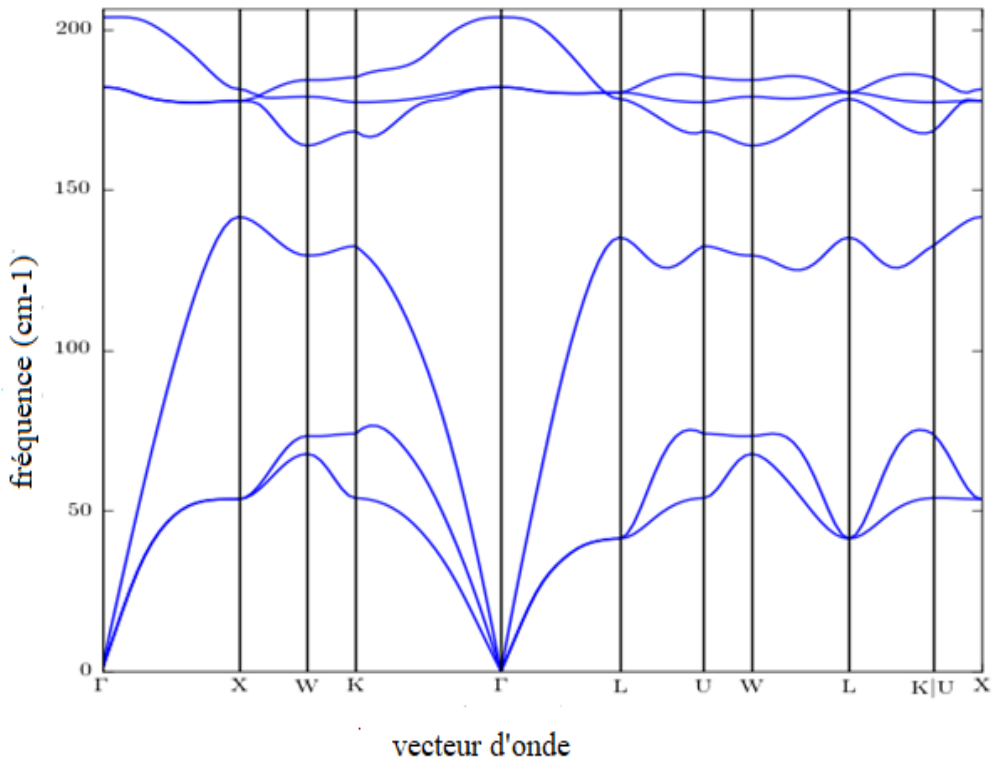


Figure III.10 **|** relation de dispersion des phonons pour le ZnTe

III.6 Densité d'´états des phonons :

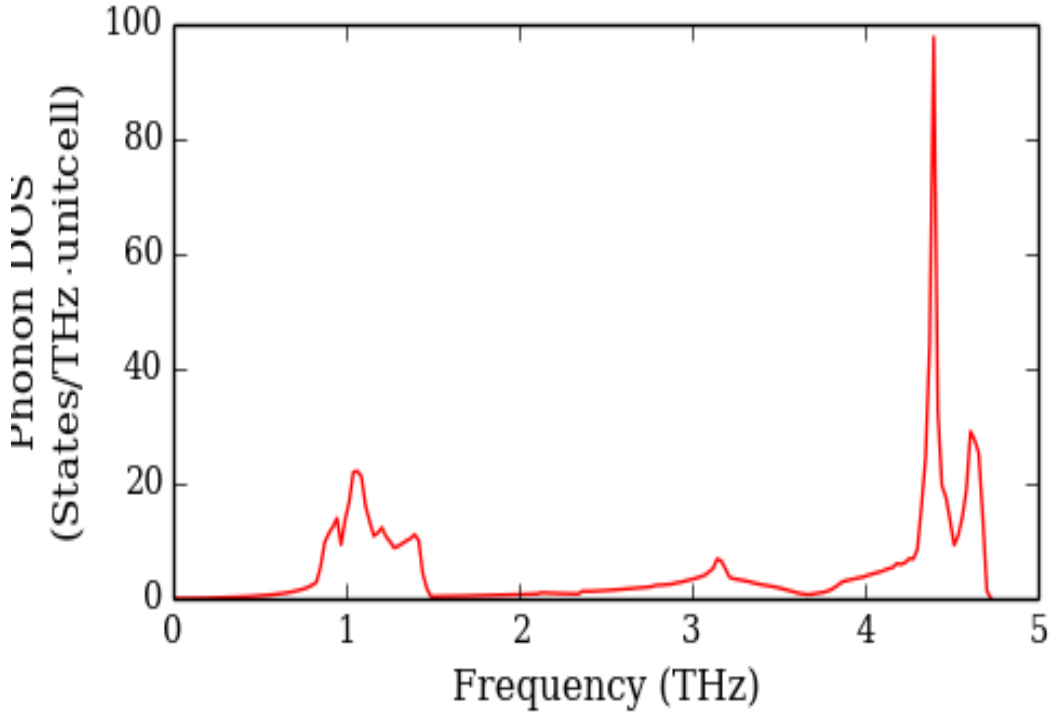


Figure III.11| Densités d'états totales des phonons du composé CdTe

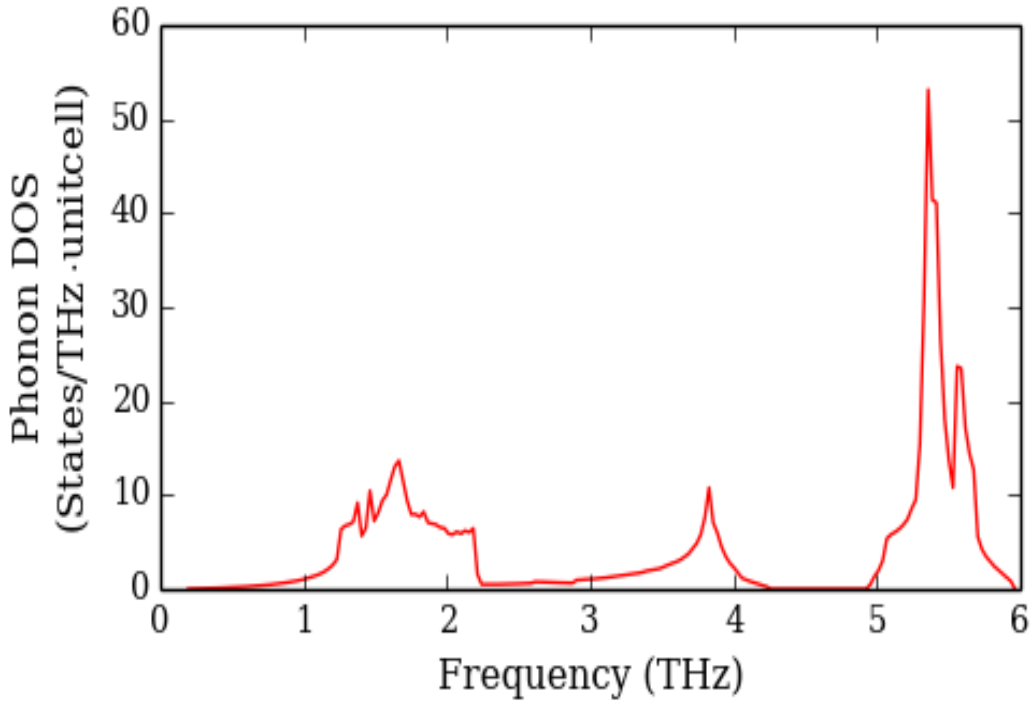


Figure III.12 | Densités d'états totales des phonons du composé ZnTe

En observant les courbes des relations de dispersion ainsi que les densités d'états des phonons, on peut faire les remarques suivantes :

- Les propriétés vibrationnelles des composés binaires sont calculées dans les mêmes conditions pour les deux composes ZnTe et CdTe.
- Les courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie ainsi que les densités d'´états sont représentées sur les figures (III.9), (III.10), (III.9) et (III.10).
- Les fréquences des modes transverses optiques sont très proches des valeurs expérimentales.
- La comparaison entre nos fréquences théoriques et celles de la littérature montre que pour le ZnTe , nos résultats calculés sont proches de l'expérience et nettement améliorés pour le CdTe par rapport aux résultats théoriques antérieurs.

Références

[1] Christine FRAYERET, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes.* Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2004.

[2] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30 5390 (1944).

[3] Alexandre ARNOULT, *Dopage par modulation d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI semi-magnétiques en épitaxie par jets moléculaires*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble 1, France (1998).

[4] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32 (1985) 7988.

[5] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gautier and J.P. Itié, *Phys. Rev.* B48 (1993), 8683.

[6] (http://www.xcrysden.org/)

[7] Zhang SB, Wei SH, Zunger A, Katayama-Yshiba H (2001) Phys. Rev. B 57 : 9642.

[8] Alexandre ARNOULT, *Dopage par modulation d'hétérostructures de semiconducteurs II-VI semi-magnétiques en épitaxie par jets moléculaires*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble 1, France (1998).

[9] A. Haury, Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dielt, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett., 79, p. 511, (1997). *"Observation of ferromagnetic transition by twodimensionnal hole gas in modulation doped CdMnTe quantum wells"*.

[10] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, Phys. Rev. Lett., 63, p. 1849, (1989). *« Diluted magnétic III-V semiconductors »*.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans le présent travail, les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des composés ZnTe et CdTe ont été étudiées en utilisant la méthode PWSCF implanté dans le code Quantum Espresso dans le cadre de la DFT.

Nous avons d'abord porté notre attention sur les composés binaires ZnTe et CdTe de structure zinc blende pour caractériser les propriétés structurales et électroniques. Nous avons déterminer les paramètres de maille, l'énergie de cohésion et les modules de compressibilité B (Bulk modulus) en employant l'approximation LDA-PBE.

Les paramètres structurels calculés pour le ZnTe et CdTe sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. D'autre part, les deux matériaux étudiés présentent un comportement semi-conducteur avec des gaps énergétiques direct dans le point Γ.

L'étude des densités d'état (DOS) et de densité de charge électronique nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- les résultats globaux des DOS dans notre travail sont en accord avec les calculs précédents.
- la distribution est plus au moins homogène de la charge entre les atomes. D'autre part, la liaison entre les atomes Cd-Te et Zn-Te est covalente.

Par conséquent, nous espérons que nos résultats pourront servir de référence pour les études futures.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la compréhension des phénomènes physiques qui sont dus à l'interaction onde électromagnétique-matière et plus particulièrement les phénomènes de dispersion et d'absorption infrarouge. La détermination expérimentale des courbes de dispersions par la méthode de diffusion inélastique des neutrons lents ne peut pas être appliquée aux cristaux II-VI tel que le ZnTe et CdTe, en raison de la trop grande section de capture de l'atome de zinc et cadmium. Pour cela on a recours à des méthodes semi empiriques dites ab-initio.

Ce travail de recherche va comprendre :

- Une étude bibliographique sur les matériaux étudiés.
- Une étude AB initio des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des matériaux semi - conducteurs II-VI.
- Détermination des spectres et les densités d'états des phonons en se basant sur la méthode de la réponse linéaire et en utilisant les codes AB initio existants (PWSCF).

Mots clés : CdTe, ZnTe, Semiconducteurs II-VI, DFT, Quantum Espresso.

Abstract

This work is part of the understanding of the physical phenomena that are due to the electromagnetic wave-matter interaction and more particularly the phenomena of dispersion and infrared absorption. The experimental determination of the dispersion curves by the slow neutron inelastic scattering method can not be applied to II-VI crystals such as ZnTe and CdTe, due to the large capture section of the zinc and cadmium atom . For this we use semi-empirical methods called ab-initio.

This research work will include:

- A bibliographic study on the studied materials.
- An AB initio study of the structural, electronic and vibrational properties of II-VI semi-conducting materials,
- Determination of spectra and phonon state densities based on the linear response method and using existing AB initio codes (PWSCF).

Keywords : CdTe, ZnTe, Semiconducteurs II-VI, DFT , Quantum Espresso.

ملخص

هذا العمل هو جزء من فهم الظواهر الفيزيائية التي تعزى إلى تفاعل الموجات الكهرمغنطيسية ، وبشكل خاص ظواهر التشتت وامتصاص الأشعة تحت الحمراء. لا يمكن تطبيق التحديد التجريبي لمنحنيات التشتت بواسطة طريقة الانتثار غير المرن للنيوترون البطيء على بلورات II-VI مثل ZnTe و CdTe ، نظرًا لقسم الالتقاط الكبير لذرة الزنك والكادميوم . لهذا نستخدم طرقًا شبه تجريبية تسمى ab-initio.

سوف يشمل هذا العمل البحثي:

- دراسة ببليوغرافية عن المواد المدروسة.
- دراسة مبدئية AB للخصائص الهيكلية والإلكترونية والاهتزازية للمواد شبه الموصلة II-VI .
- تحديد كثافة الأطياف وحالة الفونون بناءً على طريقة الاستجابة الخطية وباستخدام أكواد البدء الأولية