

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN –



Faculté des Sciences
Département de Physique

MÉMOIRE
Présenté pour obtenir le diplôme de
Magistère en Physique
Option : Physique Théorique

THÈME

**Etude Ab-Initio des propriétés structurales et
électroniques des chalcogénures de béryllium BeX (X = S,
Se, Te).**

Présenté par :

BOUDALIA NASSIM

Soutenu le 09/06/2012 devant le jury composé de :

M. BENYOUCEF BOUMEDIENE	Professeur à l'université Aboubekr Belkaid. Tlemccen	Président.
M. MERAD ABDELKRIM	Maître de conférences à l'université Aboubekr Belkaid. Tlemccen	Encadreur.
M. ZERGA ABDELLATIF	Maître de conférences à l'université Aboubekr Belkaid. Tlemccen	Examineur.
M. LASRI BOUMEDIENE	Maître de conférences à l'université Dr Tahar Moulay. Saïda	Examineur.

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce travail d'initiation à la recherche est une expérience passionnante, qui n'aurait pas été possible sans le soutien de personnes à qui je souhaite exprimer ici mes sincères remerciements.

Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à mon encadreur, Monsieur MERAD ABDELKRIM, maitres de conférences à l'université de TLEMCEM, pour sa confiance, sa disponibilité et le grand intérêt qu'il m'a toujours manifesté, durant ma formation et la préparation de ce mémoire. Son enthousiasme et optimisme communicatif m'ont été fort précieux. J'adresse mes remerciements à Monsieur MERAD ABDELKRIM chargé de cours à l'université de TLEMCEM, pour son encadrement, son soutien et son aide qui m'a été forte précieuse.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur BENYOUCEF BOUMEDIENE, professeur à l'université de TLEMCEM, de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury. Et Messieurs ZERGA ABDELLATIF, maître de conférences à l'université de TLEMCEM et LASRI BOUMEDIENE, maître de conférences à l'université de SAIDA, qui ont bien accepté d'examiner ce mémoire, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Si en plus d'être une expérience scientifique qui tiendra toujours une place particulière dans ma vie, ces années d'études avaient été pour moi une opportunité de découvrir des personnes dont l'amitié m'aurait été précieuse. Dans un premier lieu, je pense à tous mes amis avec qui j'ai partagé de très beaux souvenirs. Je ne peux oublier les gens avec lesquels j'avais de merveilleux moments en dehors des heures d'études et avec lesquels j'ai noué une forte amitié. Je remercie tous mes amis pour ces temps passés ensemble.

Je remercie du fond du cœur mes parents, mes sœurs, de m'avoir encouragé, soutenu, cru en mes capacités et d'être de tout temps à mes côtés le long de ces années d'études. Un grand merci aussi à toute personne ayant contribué dans cet ouvrage, que chacun trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

TLEMCEM,
BOUDALIA NASSIM

RÉSUMÉ

Une méthode de calcul Ab-Initio a été utilisée pour étudier les propriétés structurales et électroniques de chalcogénures de béryllium BeS, BeSe et BeTe, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées potentiel (FP-LAPW). L'énergie de d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant le paramétrage de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). D'après les résultats des propriétés électroniques, nous constatons que ces matériaux ont des bandes interdites indirectes. Les paramètres structuraux dans la phase blende de zinc (B3) sont déterminés. Une cohérence a été montrée entre nos résultats et ceux d'autres calculs théoriques et d'autres données expérimentales.

Mots clefs:

FP-LAPW, GGA, DFT, Structure électronique, Bande interdite, Densité d'états, Semi-conducteurs II-VI, Chalcogénures de béryllium.

ABSTRACT

Ab-Initio calculations have been used to investigate the structural and electronic properties of beryllium chalcogenides BeS, BeSe and BeTe, using the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method. The exchange correlation energy is described in the generalized gradient approximation (GGA) using the Perdew, Burke and Ernzerhof parameterization (PBE). From the results of the electronic properties, we find that these materials have indirect bandgaps. The structural parameters from zinc-blende phase (B3) are determined. An agreement was found between our results and those of other theoretical calculations and the experimental data.

Keywords :

FP-LAPW, GGA, DFT, Electronic Structure, Band Gap, Density of states, II-VI Semiconductor, Beryllium chalcogenides.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	v
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1. Les chalcogénures de béryllium :.....	5
1.1. Introduction:.....	5
1.2. Bref historique des semi-conducteur de type II-VI :.....	5
1.3. L'intérêt de l'introduction du béryllium Be:.....	7
1.4. Les chalcogénures de béryllium :.....	10
1.5. Considérations générales sur l'ionicté de la liaison chimique :.....	10
1.6. Natures comparée des liaisons ZnX et BeX (X = S, Se, Te) :.....	11
1.7. Conclusion.....	12
CHAPITRE 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	16
2.1. Problématique.....	16
2.2. Résolution de l'équation aux valeurs propres	17
2.2.1. Approximation adiabatique	17
2.2.2. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité	18
2.2.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn.....	19
2.2.4. Approche de Kohn et Sham	20
2.2.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation	22
a. Approximation de la Densité locale (LDA)	23
b. Approximation du Gradient généralisé (GGA)	23
2.3. Remarques	24
2.4. Techniques de résolution	24
2.4.1. Théorème de Bloch.....	25
2.4.2. La zone de Brillouin.....	26
CHAPITRE 3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	31
3.1. La base [L] APW.....	31
3.1.1. Introduction :.....	31
3.1.2. Définition :.....	32
3.2. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	35
3.3. La méthode APW+lo.....	36
3.4. La base mixte LAPW/ APW+lo.....	37
CHAPITRE 4. Propriétés structurales des chalcogénures de béryllium BeX	41
4.1. Introduction.....	41
4.2. Equations d'état.....	43
4.3. Détails techniques.....	43
4.3.1. Considérations techniques :.....	44
4.3.2. Méthode utilisée pour la résolution de l'équation d'état	46

TABLE DES MATIERES.

4.4. Propriétés structurales du Sulfure de béryllium BeS, Sélénure de béryllium BeSe et Tellure de béryllium BeTe.....	48
CHAPITRE 5. Propriétés électroniques des chalcogénures de béryllium BeX.....	55
5.1. Structure de bandes électroniques.....	55
5.2. Densité d'états électroniques.....	59
CONCLUSION GENERALE.....	66

INTRODUCTION GENERALE

Il nous est désormais possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul quantique. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée. Par exemple, il est maintenant possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

Au cours des dernières décennies, les semi-conducteurs II-VI de type AX ($A = \text{Be, Mg, Ca, Ba, X} = \text{O, S, Se, Te}$), généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux, ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Leur utilité technologique, mais aussi leurs remarquables et intéressantes propriétés physiques ont motivé ces investigations. Dans des conditions normales, les chalcogénures alcalinoterreux forment un important système ionique, cristallisé dans une structure NaCl (B1) avec 6 liaisons de paires atomiques. Les seules exceptions sont les chalcogénures de béryllium BeX ($X = \text{S, Se, Te}$) et MgTe, qui se cristallisent, dans des conditions ambiantes, sous la phase de blende de zinc (B3). Ces composés sont technologiquement importants puisque leurs applications vont de la catalyse à la microélectronique en passant par les dispositifs luminescents [1-3]. Les composés BeS, BeSe et BeTe sont potentiellement favorables pour les applications technologiques photovoltaïques. Ces matériaux sont importants pour les diodes laser bleu-vert et les diodes électroluminescentes [4]. Ils se distinguent des autres composés AX par de plus petites cations que les anions, à l'exception de BeO. La pression induit une transition de phase structurale de la phase NaCl (B1) à la structure CsCl type (B2). Cela a été observé sur les CaX, SrX et BaX, les BeX et MgX ne font pas partis de cette série. De récentes expériences font état d'une transition de premier ordre entre le blende de zinc (B3) et de NiAs (B8) dans la phase BeSe et BeTe sous la pression $56 \pm 5 \text{ GPa}$ et $35 \pm 5 \text{ GPa}$ [5]

Suite aux expériences [6], il a été prouvé que BeS se transformerait de la phase B3 à B8 sous une pression de 69 GPa . Les BeS, BeSe et BeTe faisaient l'objet de nombreuses études théoriques. Les calculs rapportés par Munoz et *al.* se fondent sur les principes de base de la méthode pseudopotentiel [7]. Les pseudopotentiels non locaux à norme conservée s'est faite sur le schéma de Kerker [8], tandis que ceux de Van Camp et Van Doren sont basés sur l'auto-consistance de la méthode des pseudopotentiels non locaux.

Pour les mêmes composés, Okoye [9] a appliqué la méthode du potentiel total à ondes planes (FP-LAPW) [10].

INTRODUCTION GENERALE.

Dans un premier cadre, nous discuterons en premier lieu d'une manière qualitative des semi-conducteurs de type II-VI puis en second lieu, nous illustrons une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus.

Le second cadre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette partie de ce mémoire est composée de deux chapitres (étude structurale et électronique).

Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment dans l'étude de la transition de phase et aussi pour étudier des alliages plus complexes tel que les ternaires et les quaternaires.

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie

- [1] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [2] S.Asano, N.Yamashita,Y.Nakao, Phys. Status Solidi 89(1978)663.
- [3] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [4] A. Waag, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zhender, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Moller, G. Landwehr, J. Appl. Phys. 80 (1996) 792.
- [5] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 52 (1995) 7058.
- [6] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mujica, Phys. Rev. B 54 (1996) 11861.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133; W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 145 (1966) 561.
- [8] G.P. Kerker, J. Phys. C 13 (1980) L189.
- [9] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39 (2004) 5.
- [10] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470.

CHAPITRE 1. LES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM.

CHAPITRE 1. Les chalcogénures de béryllium :

1.1. Introduction:

Une grande partie des semi-conducteurs présentant un intérêt pratique appartient aux groupes de type IV, III-V, II-IV, et leur champ d'application est très vaste et tous les dispositifs de ces semi-conducteurs peuvent être caractérisés et identifiés plus ou moins précisément. De nombreux articles scientifiques, articles de synthèse, chapitres de livres et de livres spécialisés existent qui traitent des différentes propriétés semi-conductrices. Ils discutent des propriétés clés des semi-conducteurs de groupes IV, III-V et II-VI; et systématisent leurs propriétés à partir d'un aspect physique à l'état solide.

La majeure partie des textes est consacrée à la description complète des propriétés structurales, thermiques, élastiques, dynamiques, électroniques (structure de la bande d'énergie), optiques et de transport de porteurs dans ces semi-conducteurs. Mais aussi de certains effets correcteurs et des propriétés connexes, tels que les propriétés piézo-électriques, élasto-optiques et électro-optiques, ont également été discutés.

1.2. Bref historique des semi-conducteur de type II-VI :

Dans les années 1930 la communauté scientifique s'est trouvée quelque peu démunie devant le développement croissant de cette nouvelle branche de la connaissance qu'était la science des matériaux. Tout simplement la grande complexité des matériaux ordinaires, tous composites par nature, faisait craindre un savoir à caractère essentiellement empirique, hors de portée de l'analyse. Plus précisément celle-ci butait sur l'obstacle qui semblait insurmontable à l'époque d'une description de la matière hétérogène en termes de milieu discontinu à l'échelle microscopique, tant en ce qui concerne les propriétés physiques du milieu que l'organisation spatiale relative des phases. Dans ce contexte l'attention s'est naturellement tournée vers la classe émergente des matériaux semi-conducteurs, inaugurée par les systèmes monoatomiques à structure diamant dont le chef de file et premier représentant est le silicium, puis élargie plus tardivement aux composés binaires de la même lignée du type GaAs, à structure dite blende de zinc. En effet la classe des semi-conducteurs est apparue comme le seul milieu convenable pour l'acquisition d'une connaissance analytique des propriétés physiques de la matière condensée. La raison en est que l'ordre est quasi-parfait dans les composés semi-conducteurs de base, tant pour ce qui est de l'arrangement spatial des atomes que de la composition chimique. Ceci permet en

CHAPITRE 1. LES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM.

particulier le développement de modèles sûrs à l'échelle ultime des constituants élémentaires de la matière, i.e. les atomes.

Au début des années 1950 la recherche pressante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales a conduit la communauté scientifique à s'écarter de la panoplie largement explorée des composés semi-conducteurs de base, pour s'aventurer dans le domaine de l'étude de composés semi-conducteurs mixtes du type $AB - AC$, ou alliages $AB_{1-x}C_x$. Néanmoins jusqu'à très récemment il a toujours été pris bien soin de ne combiner au sein d'une même solution solide que des composés parents de mêmes natures ou du moins similaires, ce afin de minimiser/éviter les effets de désordre de type transition de phase structurale ou changement de nature de gap direct > indirect susceptibles de dégrader les propriétés optoélectroniques du milieu.

Il apparait clairement que les approches physiques mises en œuvre pour l'étude d'une part des cristaux mixtes usuels et d'autre part de la matière dense ordinaire diffèrent largement sur le fond. La différence tient à ce que la première approche repose à la base sur l'hypothèse d'une absence de contraste entre les matériaux parents tandis que la seconde suppose au contraire un contraste marqué. Pourtant l'opportunité d'une « fertilisation croisée », selon l'expression à la mode, avec élargissement du concept de percolation au champ privilégié et apparemment protégé des cristaux ultra-purs de type semi-conducteurs, s'offre aujourd'hui avec l'apparition d'une nouvelle classe de cristaux mixtes semi-conducteurs impliquant le béryllium en substitution cationique dans les II-VI. En effet des calculs récents de Vérié [1] ont montré que la substitution du zinc par le béryllium conduit pour un anion X donné (X=S, Se, Te) à une augmentation significative de la charge de liaison et à son recentrage spectaculaire vers le cation (Be). L'ensemble correspond à l'acquisition d'un caractère covalent marqué pour la liaison BeX, caractéristique unique dans la classe fortement ionique des II-VI. L'acquisition du caractère covalent s'accompagne d'une forte réduction de la longueur de liaison cation-anion, de l'ordre de 9% [2], mais, surtout, le recentrage de la charge de liaison conduit à la considération de forces inter-atomiques non centrales amenant une résistance accrue aux efforts de cisaillement. Précisément les valeurs de module de cisaillement réduit C_S^* obtenues par Vérié pour les chalcogénures de béryllium sont typiquement deux fois plus élevées que celles des chalcogénures de zinc correspondants (Figure 1.1). Alors que ces dernières valeurs correspondent au standard des II-VI, les premières émergent dans la classe des III-V, si bien que les alliages ZnX-BeX (X = S, Se, Te) se doivent d'être regardés du point de vue de leurs propriétés mécaniques comme les premiers ternaires semi-conducteurs inter-classe, plus précisément du type II-VI/III-V.

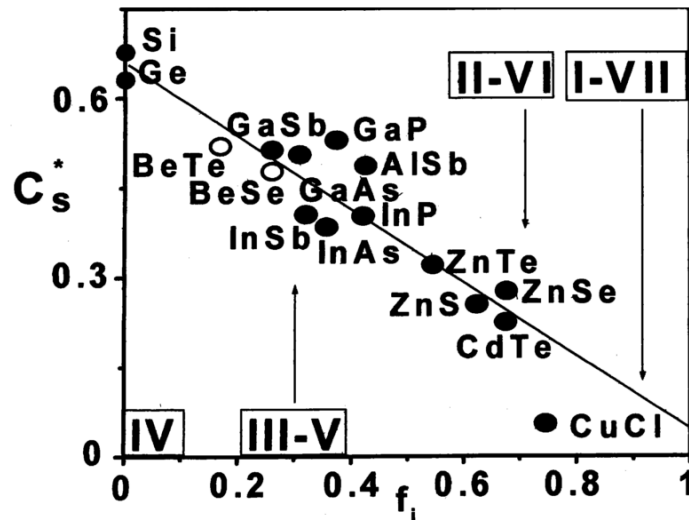


Figure 1.1 : Module de cisaillement réduit C_s^* en fonction de l'ionicté f_i pour les principaux matériaux semi-conducteurs à liaison tétraédrique.

1.3. L'intérêt de l'introduction du béryllium Be:

Durant les dernières années, un progrès considérable a été accompli dans le développement de dispositifs émetteurs de lumière de type II-VI à base de sélénure de zinc ZnSe [3]. En optimisant la conception du dispositif ainsi qu'en réduisant la densité de défauts, les diodes laser avec de faibles densités de courant de seuil et une puissance de sortie optique élevée, pourront être fabriquées, émettant dans la gamme spectrale bleue et verte. La durée de vie de ces dispositifs atteint désormais les 100 heures à température ambiante [4], en étant proche d'une éventuelle commercialisation des diodes laser à base de ZnSe pour de premières applications où les sources laser à pulsations pourront être utilisées.

Une approche supplémentaire mais encore tâtonnante, pour améliorer encore la fiabilité des dispositifs à base de ZnSe, est d'utiliser des composés II-VI contenant du béryllium Be. Les sélénures de béryllium BeSe et tellures de béryllium BeTe sont caractérisés par un nombre considérable de lien covalent et une énergie de liaison élevée. Ceci distingue ces matériaux des semi-conducteurs II-VI conventionnels à large gap ionique comme le sélénure de zinc ZnSe, tellures de zinc ZnTe ou les tellures de cadmium CdTe. En plus, le quaternaire de sélénures Se et tellures Te contenant du Be peut se cristalliser de la même manière que le GaAs. L'incorporation du béryllium Be dans des matériaux à base de ZnSe devrait augmenter la covalence, la dureté et l'énergie de liaison du matériau et ainsi, par la même, réduire la dégradation des propriétés optoélectroniques de ces dispositifs.

Récemment, de fines couches utilisant les composants Be ont été fabriquées et caractérisées pour la première fois à l'université de Würzburg. C'est devenu évident que – mis à part les aspects concernant les applications – ces matériaux sont aussi très intéressants d'un point

de vue fondamental. L'usage de composés II-IV contenant du Be, à caractères ionique et covalent appariés à ceux des matériaux II-VI, peut être combiné dans des structures à puits quantiques. L'alignement des bandes des éléments de type II du BeTe et ZnSe nous procure une autre liberté dans l'ingénierie des bandes interdites et il est possible d'exploiter des cristaux appariés à des quaternaires à faible polarité sur du silicium. Ces aspects; en plus de la possibilité de fabriquer des dispositifs à base de structures de très bonne qualité avec des bandes d'énergies très large; ouvrent la porte à des recherches fondamentales intéressantes.

Depuis la première démonstration des émetteurs dans la gamme spectrale bleue et verte à base de ZnSe par M.A Haase et al. en 1991 [5], le développement des diodes laser ZnSe a été essentiellement basé sur trois réalisations centrales : L'incorporation de plasma dopé au nitrogène actif, autorisant la fabrication de couches de ZnSe de type p [6,7], était l'approche initiale qui a permis la fabrication des LED et des diodes laser. Le dopage par le nitrogène actif reste le seul moyen viable aujourd'hui afin d'obtenir des couches de ZnSe de type p. Toutes les tentatives de fabrication de ZnSe de type p hautement dopé avec des dopants alternatifs [8] ou d'autres techniques de croissance comme le MOCVD, ont échoué. Une seconde amélioration importante a été l'introduction du magnésium Mg pour un usage du ZnMgSSe en tant que couches à large bande interdite dans les diodes laser [9]. Ceci a résolu le problème d'une énergie de gap trop faible de la bande interdite, dans les premières diodes laser, qui sont basées sur une structure ZnSSe-ZnSe-ZnCdSe. En utilisant le ZnMgSSe, la bande interdite peut à ce moment être manipulée et contrôlée bien qu'elle reste dépendante fortement de la configuration du réseau.

Dans ce sens, un confinement optique suffisamment large (forte différence dans l'indice de réfraction) et un confinement électrique (différence dans les limites de bandes), pourront être réalisés dans des diodes laser à puits quantiques à double hétéro-structure en multiconfinement séparé. Une troisième amélioration, qui a finalement permit la réalisation de la CW à température ambiante, était l'introduction du pseudo-striages du ZnSe-ZnTe pour des couches à contact ohmique pour le ZnSe de type p [10]. La faible bande de valence du ZnSe est un problème pour la fabrication de contacts ohmiques avec un simple contact métallique. Aucun métal n'est adapté pour un matériau avec une bande interdite aussi large. De plus le ZnSe ne peut pas être dopé p de manière dégénérée, ce qui conduit à des couches lacunaires et ainsi conduit à des pertes ohmiques élevées à travers les contacts métalliques. Une solution consiste en est de graduer la bande de valence de ZnSe au ZnTe, où la position de la bande de valence est approximativement 0.6 eV plus élevée que celle du ZnSe. En plus, le ZnTe peut facilement être dopé p de manière dégénérée, et ainsi des contacts à effet tunnel efficaces pourront être fabriqués sur le ZnTe.

CHAPITRE 1. LES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM.

Ces trois développements centraux mènent à la fabrication de lasers qui pourront être utilisés de manière continue à température ambiante. Tant que les densités de courant de seuil ainsi que tension d'utilisation peuvent être diminuées, il est devenu évident que la dégradation due à l'accroissement des anomalies qui sont engendrées essentiellement à l'interface du GaAs-ZnSe et leur propagation, étaient responsables de la durée de vie limitée des dispositifs à bases de diodes laser. Ensuite, l'épitaxie de la croissance II-VI sur le GaAs a été améliorée résultant finalement en une densité de défaut aussi faible que 10^3 cm^{-2} [11]. Une densité de défaut aussi faible démontre clairement que l'hétéro-épitaxie des sous couches de II-VI sur III-VI peut être très bien contrôlée. Entre-temps, les lasers ZnSe ont déjà été utilisés pour une démonstration prototype de haute densité de lecteurs CD [12].

Malgré les progrès considérables décrits ci-dessus, la durée de vie des diodes laser ZnSe n'est pas encore assez élevée pour une commercialisation.

Une approche alternative pour résoudre les problèmes existants est l'incorporation du béryllium Be.

Récemment, C. Vérié a étudié théoriquement les constantes élastiques des chalcogénures de béryllium. Il en a conclu que les chalcogénures de béryllium sont prometteuses en ce qui concerne le durcissement du réseau due à leur liaison covalente [13], qui est supposé avoir un impact important sur le défaut de génération et de propagation et par conséquent sur la durée de vie de ces dispositifs. Pour l'estimation des modules de cisaillement, inconnus expérimentalement, une loi semi-empirique a été prise en compte, reliant le module de cisaillement à la covalence des composés, en utilisant les calculs de W.A Harrison basés sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques (C.L.O.A) [14]. Il est prévu que le module de cisaillement du BeSe soit plus grand que celui de GaAs et que les modules de cisaillement de BeTe et BeSe soient considérablement plus grands que ceux de ZnSe.

Il n'y a que très peu de données sur les propriétés de base des composés à base de Be disponibles dans la littérature. Cependant, on peut d'ores et déjà juger d'une chose, à partir des publications existantes, c'est que les chalcogénures de béryllium - dû à leurs bandes interdites et leurs constantes de réseau - sont des matériaux intéressants pour des diodes émetteuses de lumière (LED's) et les diodes laser (LD's). Donc, des composés II-VI contenant du Be ont commencé à être fabriqués par des faisceaux d'épitaxie moléculaire et leurs propriétés systématiquement étudiées.

1.4. Les chalcogénures de béryllium :

Les chalcogénures de béryllium BeX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) sont des composés II-VI qui ont été très peu étudiés à cause de la forte toxicité du Be et des difficultés à les synthétiser. Le béryllium est un métal gris et léger. Il est utilisé en faible quantité dans les alliages auxquels il confère dureté et résistance mécanique grâce au caractère covalent de la liaison Be-chalcogène, récemment établie par C. Varié. Bien que les exemples d'application de semi-conducteurs à base de Be ; tel que ZnBeSe ; dans les dispositifs optoélectroniques se multiplient [15], relativement peu d'informations sont à ce jour disponibles sur ses propriétés physiques. Bien entendu l'attention s'est en priorité portée sur les propriétés électroniques et structurales du système. En particulier un comportement électronique remarquable est attendu pour l'alliage au niveau des propriétés électroniques puisque ZnX est à gap direct et BeX à gap indirect ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

1.5. Considérations générales sur l'ionicité de la liaison chimique :

Dans l'environnement tétraédrique d'un composé semi-conducteur (A, B) à structure de type blende de zinc, huit électrons de valence sont mis en commun pour chacune des liaisons $A - B$. Dans le cas d'une structure diamant (les deux atomes $A \equiv B$ appartiennent à la même colonne IV du tableau périodique) les orbitales impliquées sont de type sp^3 . La symétrie intrinsèque correspond à l'établissement d'une liaison purement covalente, qui peut être décrite en termes d'une charge électronique accumulée à distance intermédiaire entre les deux atomes. Cette accumulation centrale de charge donne lieu à l'existence de forces inter-atomiques non-centrales, ce qui renforce la résistance de la liaison ($A - B$) au cisaillement. Le module de cisaillement réduit C_s^* ; est un marqueur macroscopique pertinent pour mesurer cette stabilité puisqu'il est relié en premier lieu à la constante de force de torsion de la liaison.

Dans les structure blende de zinc ($A \neq B$), les atomes A et B appartiennent des colonnes situées symétriquement de part et d'autre de la colonne IV du tableau périodique. En comparaison avec la configuration sp^3 il y a un déficit d'électrons sur le cation A (colonne I à III), compensé par un excès sur l'anion B (colonne V à VII). Il s'ensuit une position asymétrique de la charge de liaison recentrée vers l'anion, et donc une plus grande sensibilité de la liaison aux efforts de cisaillement, Le caractère ionique de la liaison et la vulnérabilité concomitante au cisaillement sont bien entendu accrue lorsque les atomes A et B s'éloignent de la colonne IV.

1.6. Natures comparée des liaisons ZnX et BeX (X = S, Se, Te) :

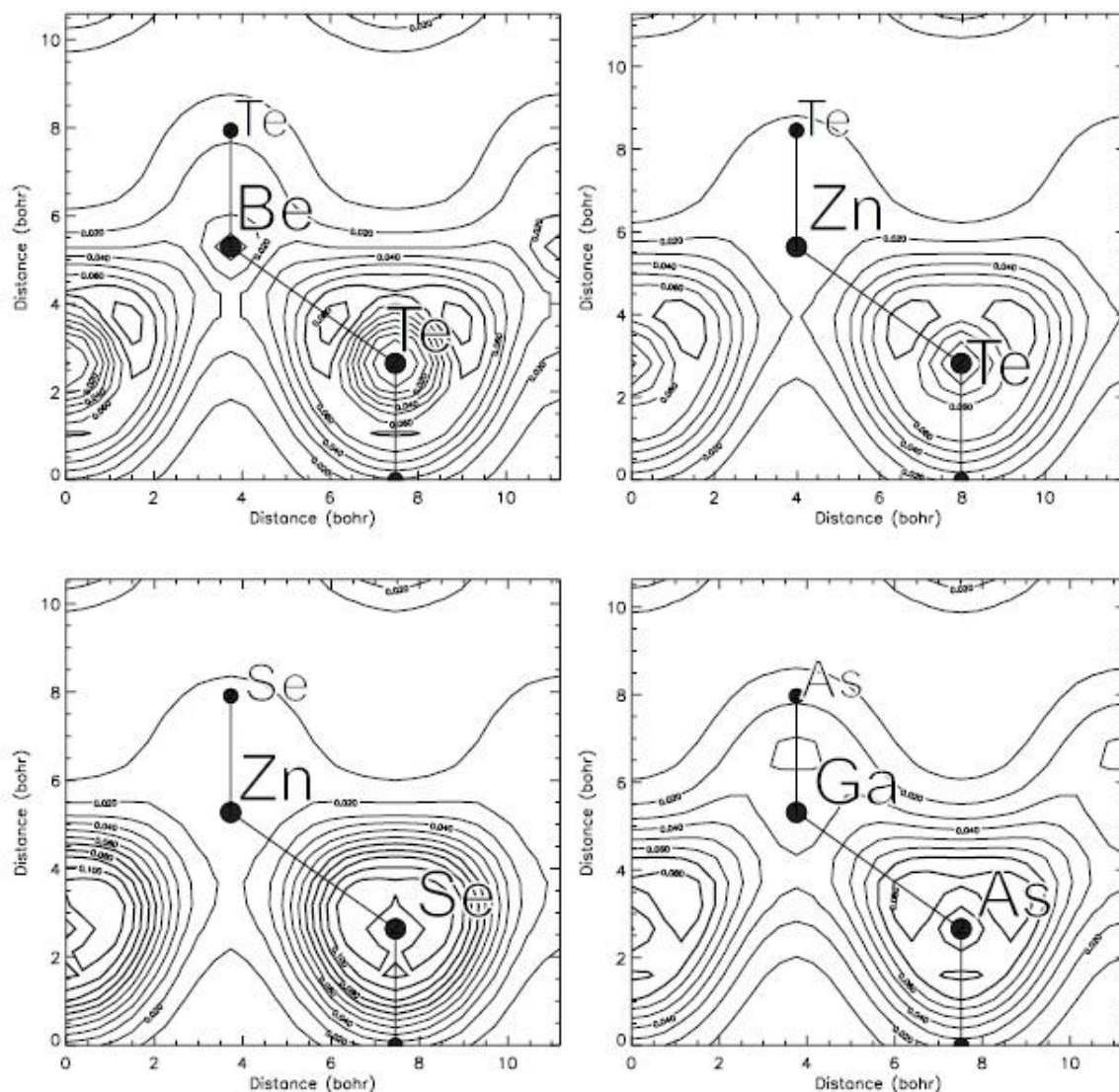


Figure 1.2 : Courbe des contours de la densité des électrons de valence de BeTe, ZnTe, ZnSe et GaAs.

Le béryllium est le plus petit élément de la colonne des alcalino-terreux (colonne II du tableau périodique). A la suite des travaux de Vérié, Wagner et al [16] ont montré récemment de manière quantitative que la substitution du Zn (masse atomique = 65.39) par le Be (masse atomique = 9.01) pour un anion donné (Se (masse atomique = 78.96), Te (masse atomique = 127.60)) a comme conséquences une forte augmentation de la charge accumulée suivie d'un recentrage de la distribution de charge vers le milieu approximatif de la liaison chimique (Figure 1.2), lui conférant ainsi un caractère covalent marqué. Une explication possible [6] est que la structure électronique du béryllium, exempte d'états de cœur, permet une meilleure hybridation $s - p$ de la liaison inter-atomique que ne le permettent les éléments II plus lourds. En

considérant les extrêmes il faut noter que la distance relative de la charge accumulée aux sites anionique et cationique évolue de la valeur $13/3$ dans ZnSe (distribution fortement asymétrique) à $5/3$ dans BeTe (distribution quasi-symétrique). La distribution relative à la liaison GaAs est montrée sur la figure 1.2 pour comparaison. On remarque que la distribution relative à la liaison BeTe est similaire à celle de GaAs.

1.7. Conclusion

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, et du fait qu'il existe une certaine différence du numéro atomique Z , les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI.

Etant donné que 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 [17]. La figure 1.3 présente les valeurs du gap en fonction du paramètre du réseau pour quelques exemples de semi-conducteurs binaires. Cette partie centrée sur l'étude des semi-conducteurs binaires est organisée au chapitre 4. Ce chapitre est consacré aux propriétés structurales et électroniques des composés à base de béryllium Be. Où nous présentons l'ensemble de nos résultats en les comparant à ceux obtenus par d'autres auteurs et aux valeurs expérimentales existants dans la littérature.

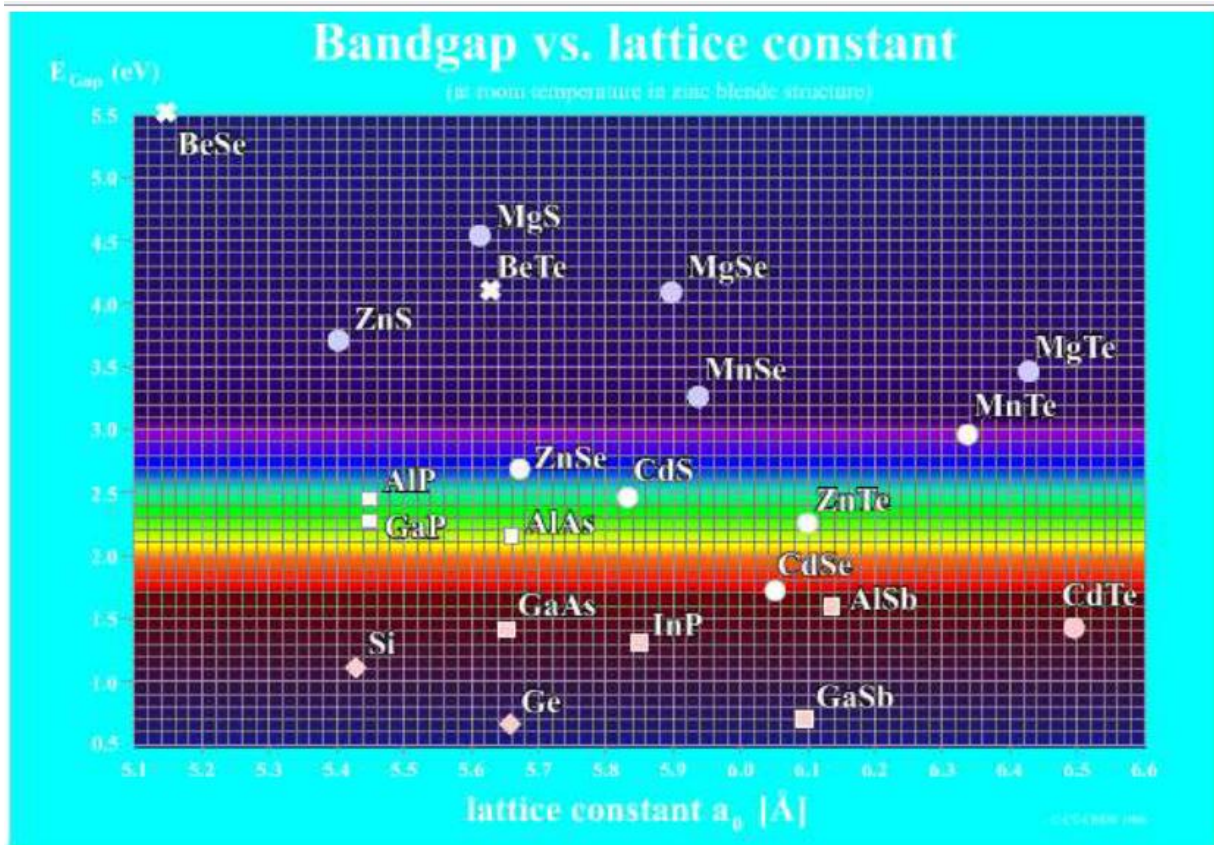


Figure 1.3 : Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre du réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre. (Figure extraite de la référence [17])

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie :

- [1] C. Vérié, *J. Cryst. Growth* 184/185, 1061 (1998)
- [2] M. Ajjoun. Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique (2003).
- [3] For a comprehensive review on conventional II-VI materials see e.g. II-VI semiconductors, R. L. Gunshot and A. Nurmikko (Ed.), Willardson Beer 1997.
- [4] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, M. Ikeda, *Electronic Letters* 32 (1996) 552.
- [5] M. A. Haase, J. Qui, J. M. dePuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1272.
- [6] R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. dePuydt, M. A. Haase, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2127.
- [7] K. Ohkawa, T. Karasawa, T. Mitsuyu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L152.
- [8] H.-J. Lugauer, Th. Lit.z, E Fischer, A. Waag, T. Gerhard, U. Zehnder, W. Ossau, G. Landwehr *Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy*, Proceedings to be published in *Journal of Crystal Growth*, E. Toumier et al, European Materials Research Society Meeting, Strasbourg, EMRS 1996, Proceedings.
- [9] H. Okuyama, T. Miyajima, Y. Morinaga, E Hiei, M. Ozawa, K. Akimoto, *Elec. Lett.* 28 (1992) 1798.
- [10] Y. Fan, J. Han, L. He, J. Saraie, R. L. Gunshor, M. Hagerott, H. Jeon, V. Nurmikko, G. C. Hua, N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 3160; A. Ishibashi, Y. Mori, *J. Cryst. Growth* 138 (1994) 677.
- [11] J. Petruzzello, T. Marshall, S. Herko, K. W. Haberem, M. Buijs, K. K. Law, T. J. Miller, G. M. Haugen, *Int. Symp. on Blue Laser and Light Emitting Diodes*, Chiba, Japan 1996, Proceedings, p. 230
- [12] K. W. Haberem et al., SPIE, *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices*, San Jose 1997, proceedings.
- [13] C. Verie, in *Semiconductor Heteroepitaxy*, B. Gil and R. -L. Aulombard (Ed.), World Scientific (1995) p. 73
- [14] W. Harrison, in *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover Publications, p.176.
- [15] A. Waag, F. Fischer, K. Schull, T. Baron, H. J. Lugauer, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. keim, G. Reuscher, G. Landwerh, *Appl. Phys. Lett* 70,280 (1997).
- [16] V. Wagner, J. J. Liang, R. Kruse, S. Gundel, M. Keim, A. Waag, J. Geurts, *Phys. Stat. Sol. (b)* 215, 87 (1999).
- [17] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 54, 17568 (1996).

CHAPITRE 2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.

CHAPITRE 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1. Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\vec{r} = \{(\vec{r}_i, \sigma_i); i = 1, \dots, N_e\}$ respectivement.

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1.1)$$

où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{ne}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1.2)$$

\hat{T}_n : Energie cinétique du noyau.

\hat{T}_e : Energie cinétique des électrons.

\hat{U}_{nn} : Interaction coulombienne entre noyaux.

\hat{U}_{ee} : Interaction coulombienne entre électrons.

\hat{U}_{ne} : Interaction coulombienne entre noyaux et électrons.

La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

2.2. Résolution de l'équation aux valeurs propres

2.2.1. Approximation adiabatique

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Il est donc possible de découpler le déplacement ionique (dynamique cristalline) de celui des électrons $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\varphi(\vec{R}, \vec{r})$ et ainsi présumer que la mobilité électronique (φ) ne dépend pas de la vitesse des noyaux mais seulement de leurs positions.

La justification détaillée de cette approximation n'est pas aisée. D'un point de vue physique elle signifie que le mouvement des électrons se fait à m donnée, c'est-à-dire que le mouvement (lent, quasi-statique) des noyaux intervient de fait dans les états électroniques comme une simple variation paramétrique de chacun d'entre eux. On néglige par conséquent les transitions induites d'un état à un autre ; autrement dit, les électrons s'adaptent instantanément à la configuration lentement variable des noyaux, d'où la notion adiabatique. Cette hypothèse est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born Oppenheimer [2].

La dynamique du système (électrons et noyaux) est décrite par deux étapes successives:

a. Les électrons sont supposés réagir instantanément au déplacement ionique. De ce fait, dans l'équation des coordonnées électroniques, les positions des ions sont considérées comme des paramètres externes immobiles.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}; \quad (1.3)$$

$$\hat{H}_{\vec{R}}\varphi_{\vec{R}}^0(\vec{r}) = E^{BO}(\vec{R})\varphi_{\vec{R}}^0(\vec{r}), \quad (1.4)$$

Où le dernier terme de l'Hamiltonien est constant et a été introduit dans le but de préserver la neutralité du système et d'éviter la divergence des valeurs propres. L'énergie totale propre à l'état fondamental du système pour des positions nucléaires fixes

$$E^{BO}(\vec{R}) = \langle \varphi_{\vec{R}}^0 | \hat{H} | \varphi_{\vec{R}}^0 \rangle = \min \langle \varphi_{\vec{R}} | \hat{H} | \varphi_{\vec{R}} \rangle \quad (1.5)$$

décrit une surface dans l'espace des coordonnées ioniques dite surface de Born Oppenheimer.

CHAPITRE 2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.

b. Les ions se déplacent selon une énergie potentielle effective incluant leur répulsion coulombienne, ainsi que l'effet d'encrage des électrons.

$$\hat{H}^{BO} = \hat{T}_n + E^{BO}(\vec{R}) \quad (1.6)$$

$$\hat{H}^{BO} \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}) \quad (1.7)$$

La séparation des degrés de liberté des électrons de ceux des nucléons, obtenue grâce à l'approximation adiabatique s'avère très importante, du fait que si les électrons doivent être impérativement traités par la mécanique quantique, les degrés de liberté ionique quand à eux dans la plupart des cas, sont traités d'une manière classique.

2.2.2. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT¹), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elles, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $n_0(\mathbf{r})$. Ceci dit une fonction scalaire de la position $n_0(\mathbf{r})$, principalement, détermine toute l'information relative aux fonctions d'onde du système dans l'état fondamental ainsi que dans les états excités. Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [3] ainsi que Mermin [4], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système de plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de la densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [5], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des

¹ Acronyme de Density Functional Theory

CHAPITRE 2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.

calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant cette défaut fut corrigé par Dirac [8] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

2.2.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ où l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (1.8)$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduit en premier temps par Hohenberg et Kohn [3] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (1.8), se basant sur les points suivants :

a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \\ &\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \end{aligned} \quad (1.9)$$

b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (1.8) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Principe établi

CHAPITRE 2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.

dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E^{Bo}(\vec{R}) = \min E(\vec{R}, n(\vec{r})) \quad (1.10)$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3 N_e$ dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\vec{r})d^3r = N_e$. A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$.

2.2.4. Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [5] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

L'approche de Kohn et Sham remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'Hamiltonien (1.2), par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$.

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r). \quad (1.11)$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissants) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (1.12)$$

E_H l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (1.13)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.14)$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta E(r)} \right] \frac{\delta E(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (1.15)$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$, Ceci nous donne la forme de Kohn Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (1.16)$$

ε_i représentent les valeurs propres, et \hat{H}_{KS} est l'Hamiltonien effectif

$$\hat{H}_{KS}(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (1.17)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta E(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta E(r)}. \quad (1.18)$$

CHAPITRE 2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.

Les équations (1.16)-(1.18) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (1.9),

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_S[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (1.19)$$

ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (1.20)$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}$

2.2.5. Fonctionnelle d'échange-corrélation

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

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) d^3r \quad (1.21)$$

$\varepsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point \mathbf{r} , elle dépend de $n(\mathbf{r})$ dans le voisinage de \mathbf{r} . 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.

a. Approximation de la Densité locale (LDA²)

Dans leur article original, 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), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r)E_{xc}^{hom}[n(r)] d^3r = \int n(r)\{\varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_x^{hom}[n(r)]\} d^3r \quad (1.22)$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x^{hom}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [9] et ensuite paramétré en différentes formes [10].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

b. Approximation du Gradient généralisé (GGA³)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. 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 $|\nabla n|$. Une première approche (GEA⁴) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [11]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

² Acronyme de Local Density Approximation

³ Acronyme de Generalized Gradient Approximation

⁴ Acronyme de Gradient Expansion Approximation

CHAPITRE 2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.

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. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [12] :

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(r) \varepsilon_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r \equiv \int n(r) \varepsilon_x^{hom}(n) F_{xc}[n, |\nabla n|, \dots] d^3r \quad (1.23)$$

où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [13], Perdew et Wang (PW91) [14] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

2.3. Remarques

Les propriétés garanties être correctes, par principe, dans la théorie de Kohn et Sham sont la densité et l'énergie, survient ainsi l'interrogation sur la validité des différents résultats concernant les propriétés qui en découlent (en assumant l'exactitude de la fonctionnelle d'échange-corrélation).

- Les valeurs propres issues de la résolution des équations de KS n'ont aucune signification physique, exceptée celle de l'état occupé le plus élevé qui représente l'énergie d'ionisation en signe opposé ($-I$) [16].
- Cependant, l'utilisation du potentiel et des fonctions propres de KS induit un développement d'expressions de perturbations permettant de déterminer correctement les énergies d'excitation. Une des approches proposées consiste à introduire les états propres comme base pour un calcul multi corps (many-body calculation). Ce dernier a été le thème de calculs Monte Carlo [17] et de la théorie de perturbation [18].

Néanmoins, plusieurs travaux théoriques ont montré que dans le cas de plusieurs matériaux, la structure de bandes de KS reste une prédiction plausible des spectres d'énergies expérimentaux. Cependant, l'échec survient quant à l'utilisation des fonctionnelles comme la LDA ou GGA, qui tendent à sous-estimer la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées (cas des semi-conducteurs). Dans ce travail on ne peut déroger à la règle.

2.4. Techniques de résolution

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn Sham. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un

nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées plus loin.

2.4.1. Théorème de Bloch

Les états propres de l'équation de Schrödinger pour une particule indépendante, dans un système où les électrons baignent dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$, telle que les équations de Kohn et Sham, satisfont les équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{eff}(r)\psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (1.24)$$

Dans un système périodique (cristal), le potentiel effectif a la périodicité du cristal et peut être exprimé à l'aide des séries de Fourier :

$$V_{eff}(r) = \sum_m V_{eff}(G_m) \exp(iG_m \cdot r), \quad (1.25)$$

où G_m sont les vecteurs du réseau réciproque, ainsi

$$V_{eff}(G) = \frac{1}{\Omega_{sell}} \int_{\Omega_{sell}} V_{eff}(r) \exp(-iG \cdot r) dr \quad (1.26)$$

et Ω_{sell} est le volume de la maille primitive.

Compte tenu de la symétrie de translation, il convient que les états soient orthogonaux et régis par les conditions aux limites du cristal (volume infini). Dans ce cas les fonctions propres de KS sont régies par le théorème de Bloch: elles auront deux nombres quantiques; le vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin (BZ⁵) et l'indice de bande i (plus le spin dans le cas des matériaux magnétiques), et ainsi peuvent être exprimées par un produit d'une onde plane $\exp(ik \cdot r)$ et d'une fonction périodique :

$$\begin{aligned} \psi_{i,k}(r) &= \exp(ik \cdot r) u_{i,k}(r) \\ u_{i,k}(r + R) &= u_{i,k}(r) \\ R &= \sum n_i a_i, \quad n_i = 1, \dots, N_i \end{aligned} \quad (1.27)$$

⁵ Acronyme de Brillouin Zone

R sont des vecteurs de l'espace direct, définis par a_i avec $i \in \{1,2,3\}$ et N_i le nombre de cellules primitives dans chaque direction ($N_i \rightarrow \infty$ dans le cas du cristal idéal).

La résolution de l'équation (1.24) revient à développer la fonction périodique $u_{i,k}(r)$ dans une base de fonctions dépendantes des points $k; \{\phi_j^k | j = 1 \dots N_{bas}(k)\}$;

$$u_{i,k}(r) = \sum_j C_{i,k}^j \phi_j^k(r) \quad (1.28)$$

La fonction d'onde ϕ_j^k est développée dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que j devrait être en principe infini. Cependant, en pratique on travaille avec un ensemble limité de fonctions de base, ainsi la description de ϕ_j^k ne sera qu'approximative. Une fois cette base sélectionnée, il suffit de résoudre le système :

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(k) C_{i,m'}(k) = \varepsilon_i(k) C_{i,m}(k) \quad (1.29)$$

Où

$$H_{m,m'}(k) = \langle \phi_{m,k}^j | \hat{H}_{eff} | \phi_{m',k}^j \rangle \quad (1.30)$$

Pour chaque point k correspond un ensemble d'états propres, ayant l'étiquette $= 1,2, \dots$, obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien (1.30).

2.4.2. La zone de Brillouin

Tous les états propres possibles sont caractérisés par un vecteur d'onde k dans une maille primitive de l'espace réciproque périodique. Ainsi la question qui se pose : existe-t-il un choix plus approprié de cette maille ? La première zone de Brillouin (FBZ⁶), par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs G . À l'intérieur de cette zone les bandes

⁶ Acronyme de First Brillouin Zone

CHAPITRE 2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.

sont continues tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur k où se produisent les diffractions de Bragg.

Afin d'obtenir les propriétés telles que l'énergie totale, la densité de charge, etc., il est impératif d'intégrer sur les points k dans la zone de Brillouin. Pour une fonction $f_i(k)$ où i définit l'indice de bande, la valeur moyenne est :

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \rightarrow \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^d} \int_{BZ} f_i(k) dk \quad (1.31)$$

soit Ω_{cell} le volume de la maille primitive dans l'espace réel et $(2\pi)^d/\Omega_{cell}$ le volume de la zone de Brillouin.

Dans le cas des semi-conducteurs, ces sommes sont déterminées grâce à un échantillonnage des points k . Ainsi, il est possible de transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. De nombreuses procédures d'élection existent pour ces points. On citera en particulier celles de Baldereschi [19], Chadi et Kohen [20] et Monkhorst et Pack [21] comme les plus fréquemment utilisées.

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*Pergamon Press*, 1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136:864, 1964.
- [4] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: 1441-1443, 1965.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.* A140 1133, 1965.
- [6] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23: 542-548, 1927.
- [7] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [8] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, 1930.
- [9] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [11] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, "Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems," *Phys. Rev. Lett.* 22:807, 1969.
- [12] J. P. Perdew and K. Burke, "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional," *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996.
- [13] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron- as correlation energy," *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, 1992.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.
- [16] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni, "exact differential equation for the density and ionization energy of a many-particle system," *Phys. Rev. A* 30:2745, 1984.
- [17] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, "Quantum Monte Carlo simulations of solids," *Rev. Mod. Phys.* 73:33-83, 2001.

BIBLIOGRAPHIE.

- [18] W. G. Aulber, L. Jonsson, and J. W. Wilkins, "Quasiparticle Calculations in solids," *Solid State Physics*, 54:1-218, 2000.
- [19] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* 7: 5212, 1972.
- [20] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8: 5747, 1973.
- [21] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13: 5188, 1976.

CHAPITRE 3. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES.

CHAPITRE 3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

3.1. La base [L] APW

3.1.1. Introduction :

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potential, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [1], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (Figure 3.1) dans lesquelles différentes bases sont utilisées : des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) S_α centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

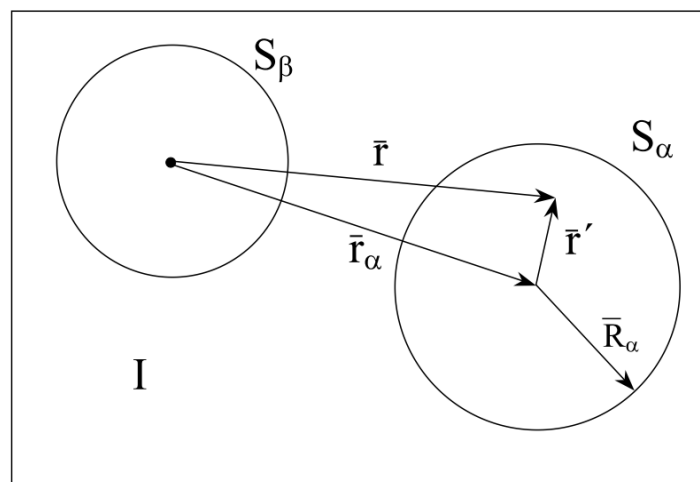


Figure 3.1: Division d'une cellule unité en régions « muffin tin » S_α et S_β et une région interstitielle I.

CHAPITRE 3. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES.

En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

3.1.2. Définition :

La base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_{lm}(\hat{r}') & r < R_{MT}^{\alpha} \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.1)$$

Ω représente le volume de la maille primitive, $r' = r - r_{\alpha}$ soit r_{α} la position atomique dans la maille primitive, R_{MT}^{α} est le rayon de la sphère Muffin tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, Y_{lm} représentent des harmoniques sphériques, \vec{k} un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite et \vec{K} un vecteur du réseau réciproque. u_l^{α} sont des solutions numériques de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E . Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites.

Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que $u_l^{\alpha}(r', E)$ doivent satisfaire pour $r \rightarrow \infty$, limite le nombre des énergies E pour lesquelles une solution u_l^{α} existe. Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque u_l^{α} . Les u_l^{α} n'ont pas de réalité physique, ils forment ici une base qui n'est pas celle des fonctions propres. Mais comme cette base est malgré tout assez proche de celle des fonctions propres dans cette région du cristal, elle est tout de même très efficace.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome α .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_{\alpha}} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k} \hat{+} \vec{K}) Y_{lm}(\hat{r}') \quad (2.2)$$

CHAPITRE 3. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES.

où j_l est la fonction de Bessel à l'ordre l et $\vec{k} \hat{+} \vec{K}$ représente la dépendance angulaire du vecteur $\vec{k} + \vec{K}$. En identifiant cette équation en l et m à (2.1) et ce en \vec{R}_α qui correspond à la surface de la sphère *muffin tin*, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} \hat{+} \vec{K}) \quad (2.3)$$

Les paramètres $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont ainsi définis de façon unique même si E reste indéterminée. L'équation (2.2) contient a priori une infinité de termes. Or ceci induit l'emploi d'une infinité de $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$. En pratique nous introduisons une coupure à un certain l appelé l_{max} . Se pose alors le problème de trouver la bonne coupure (donc le bon l_{max}). Pour un l_{max} donné, l'harmonique sphérique correspondante $Y_{l_{max}, m}$ a au plus $2l_{max}$ nœuds par sphère α . Pour convertir en nœuds par unité de longueur nous introduisons le rapport $2l_{max} / (2\pi R_\alpha) = l_{max} / (\pi R_\alpha)$. Pour qu'une onde plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de nœuds par unité de longueur. Une onde plane dont la période la plus courte est $2\pi / K_{max}$ a $2 / (2\pi / K_{max}) = K_{max} / \pi$ nœuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes (K_{max}) et pour les fonctions angulaires (l_{max}) sont de « qualité » comparable si le nombre de nœuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante:

$$R_\alpha K_{max} = l_{max} \quad (2.4)$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de l_{max} pour un K_{max} donné. Une valeur finie de l_{max} implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère *muffin tin* n'est pas exact mais suffisant. Les rayons des sphères *muffin tin* ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de l_{max} devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le paramètre u_l^α . A priori pour une description correcte des états propres $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ nous devons prendre E égale aux valeurs propres $\varepsilon_{\vec{k}}^n(\vec{r})$, or c'est justement ce que nous cherchons! Par conséquent nous nous retrouvons contraint à introduire une valeur triviale pour $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ avec laquelle nous construisons la base APW, les éléments de la matrice hamiltonienne ainsi que la matrice de recouvrement. L'équation séculaire est alors déterminée et le $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée $\varepsilon_{\vec{k}}^{n=1}$. De même, la

CHAPITRE 3. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES.

procédure (Figure 3.2) est entamée pour la deuxième valeur $\varepsilon_{\vec{k}}^{n=2}$ etc. Une fois les $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

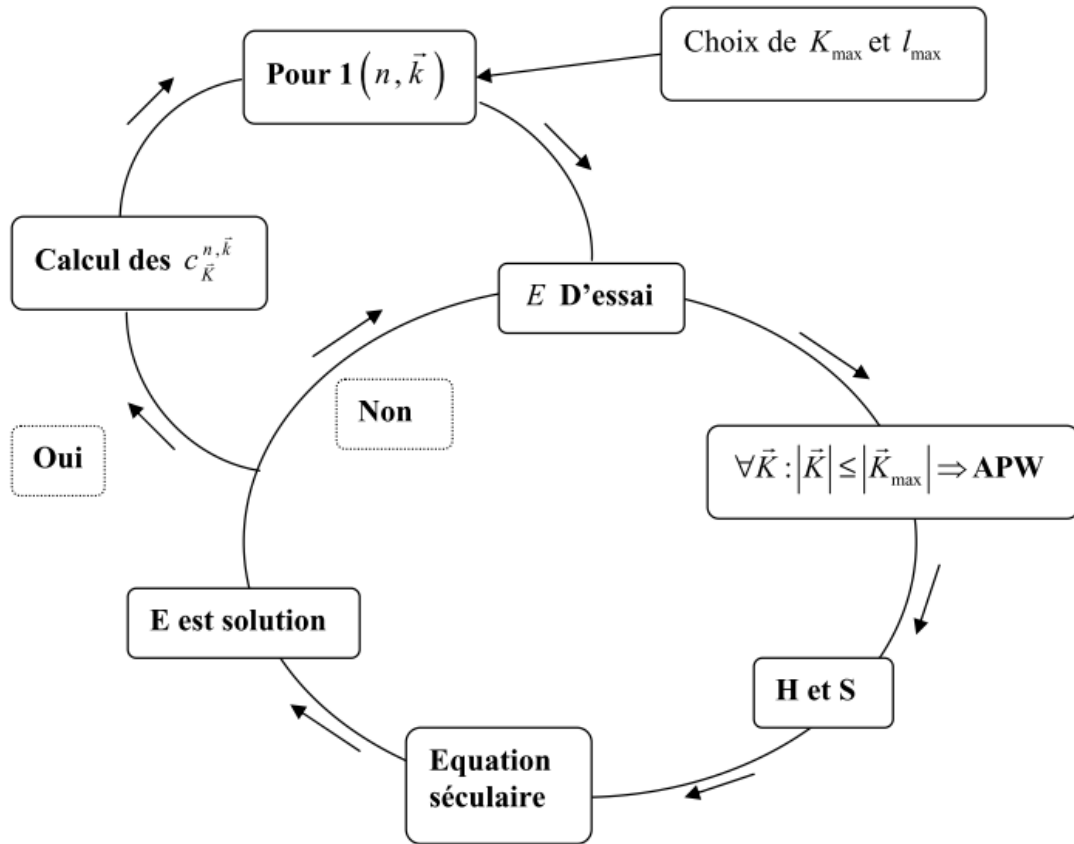


Figure 3.2: Algorithme de la méthode APW.

Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_l^\alpha(r', E)$ construit en $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$ que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un $u_l^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n)$ connues. C'est ce que fait la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). Un u_l^α est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{u_l^\alpha(r', E_0)} \Big|_{E=E_0} + O(E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \quad (2.5)$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (2.1) pour une E_0 fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.6)$$

où un nouveau coefficient $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}(E_0 - \varepsilon_k^n)$, est introduit. Afin de déterminer $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ et $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (2.2) avec sa dérivée radiale. Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues. Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère prédominant p ($l = 1$). Afin de minimiser $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$, coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un E_0 près du centre de la bande p , la différence $E_0 - \varepsilon_k^n$ est alors faible. Nous pouvons répéter ceci pour chaque moment l (états s -, p -, d - et f) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de E_l^α tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.7)$$

où les E_l^α sont fixés. La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le produit ($R_\alpha^{min} K_{max}$) entre le plus petit rayon *muffin tin* et le K_{max} .

3.2. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés "semi cœur" puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

$$\psi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S'_\alpha \\ 0 & r \notin S'_\alpha \end{cases} \quad (2.8)$$

CHAPITRE 3. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome α' . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation $E_{1,l}^{\alpha'}$ et $E_{2,l}^{\alpha'}$ sont définies pour deux états de même l . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement $u_l^{\alpha'}$ sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en \vec{k} et \vec{K} . Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha',LO}$, $B_{lm}^{\alpha',LO}$, $C_{lm}^{\alpha',LO}$ sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p - et d - sont ajoutées, la base augmente de $3 + 5 = 8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

3.3. La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées E_l^α

$$\psi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) Y_m^l(\hat{r}') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (2.9)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_l^{\alpha'}) \right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S'_\alpha \\ 0 & r \notin S'_\alpha \end{cases} \quad (2.10)$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha',lo}$ et $B_{lm}^{\alpha',lo}$ sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

3.4. La base mixte LAPW/APW+lo

La raison pour laquelle LAPW implique un K_{max} plus important que celui nécessaire pour APW+lo peut être liée à certains états qui sont difficiles à représenter par la base LAPW.

Les exemples les plus fréquents sont :

* Les états de valence d - et f -.

* Les états d'atomes ayant une sphère *muffin tin* relativement petite comparée à celles des autres atomes dans la cellule unité.

Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que par atome, $2l + 1$ orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même $R_\alpha^{min} K_{max}$, considérablement plus large que la base LAPW. Ce dernier est compensé par le fait qu'un plus $R_\alpha^{min} K_{max}$ est nécessaire pour obtenir de bons résultats.

Cependant il serait préférable de n'utiliser ces fonctions de base que lorsqu'elles sont vraiment utiles. Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo : pour tous les atomes α et valeurs l , l'équation (2.6) est utilisée. Mais pour certain atomes $\alpha_0 (r \in S_{\alpha_0})$ et certain l_0 , l'équation (2.9) est utilisée. Les $\psi_{\alpha_0}^{l_0 m}$ correspondantes suivant l'équation (2.10) sont ajoutées à la base des fonctions. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2K [2].

Pour finir, revenons à la définition du potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons. Ce potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* tel que :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_m^l(\omega) & r \in S_\alpha \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (2.11)$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*. L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie

[1] J. C. Slater, Phys. Rev. 51: 151, 1937.

[2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

CHAPITRE 4. PROPRIETES STRUCTURALES DES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM BeX.

CHAPITRE 4. Propriétés structurales des chalcogénures de béryllium BeX

4.1. Introduction

Les chalcogénures de béryllium étudiés dans ce chapitre appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-VI qui cristallisent dans la structure zinc blende. La cellule primitive comporte deux atomes, un cation et un anion, et chacun des atomes a quatre paires de liaison atomique, formant ainsi un tétraèdre. La structure zinc blende peut être vue comme une superposition de deux sous réseaux cubiques à faces centrées (cfc), décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale. La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la figure 4.1. Le réseau réciproque de la structure zinc blende est un réseau cubique centré (cc). La figure 4.2 représente un schéma descriptif de la première zone de Brillouin du réseau associé à la structure zinc blende ainsi que les différentes coordonnées des points et des directions de haute symétrie correspondantes.

La particularité qui distingue les composés à base de béryllium, réside dans le fait que la taille des cations (les ions Be) est extrêmement petite comparée à celle des anions ormis le cas du BeO [1]. Ceci implique un rapport inhabituel entre les rayons ioniques, de l'ordre de 4.5 pour les composés BeS, BeSe et BeTe de structure zinc blende. Ces derniers semiconducteurs se caractérisent par une bande interdite de nature indirecte, associée à la transition $\Gamma - X$. Sur le plan mécanique BeS se distingue par sa rigidité élevée tandis que sur le plan électronique BeTe possède une petite bande interdite. La variation des propriétés d'un composé à l'autre est à l'origine de l'intérêt porté à ces matériaux. Ils sont en effet de bons candidats dans le contexte des efforts dépensés pour élaborer de nouveaux dispositifs optoélectroniques, capables d'émettre dans la région verte et bleue du spectre [3]. Toutefois, peu d'études expérimentales ont été menées sur ces composés, probablement du fait de la nature toxique du béryllium et notamment de la difficulté à les synthétiser [1, 3-6]. Du point de vue théorique, la dernière décennie a enregistré un faible nombre de travaux, principalement axés sur des calculs premiers principes basés sur la méthode du pseudopotentiel. Elle a été utilisée afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium dans la phase zinc blende [7-10]. Seul BeS [12] fait exception puisque la méthode FP-LAPW a été employée dans la prédiction de ces propriétés structurales et électroniques. Il est à souligner qu'à part les travaux théoriques de Van Camp et al. [9] et Gonzalez-Diaz et al. [10], peu d'informations sont disponibles concernant les coefficients de pression du gap fondamental de ces composés.

CHAPITRE 4. PROPRIETES STRUCTURALES DES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM BeX.

Parmi les travaux théoriques, se place en premier lieu l'approche utilisée par Stukel [7]. L'auteur a employé le potentiel local d'échange de Slater afin de mener un calcul auto cohérent (SCF) de la structure de bandes électroniques et de la fonction diélectrique de BeS, BeSe et BeTe. En 1996 Munoz *et al.* [8] ont calculé la structure de bandes ainsi que la stabilité de ces composés sous l'effet de la pression en employant une méthode de pseudopotentiel basée sur le formalisme de la LDA-DFT. Presque simultanément, Van Camp et Van Doren [9] ont utilisé la même technique pour déterminer les propriétés de l'état fondamental et les transitions de phase du sulfure de béryllium BeS. Une année plus tard, Gonzalez-Diaz *et al.* [10] ont calculé les constantes élastiques et la structure électronique des trois composés, adoptant la méthode du pseudopotentiel avec la forme de Ceperley Alder paramétrée par Perdew et Zunger pour l'approximation de la densité locale. Fleszar et Hanke [11] ont apporté une amélioration significative aux valeurs des énergies de transition optique comparées aux précédents travaux. Pour aboutir à ces résultats, ils ont employé l'approche *ab initio* GW. Plus récemment, la méthode LAPW a été utilisée par Benosman *et al.* [12] afin de déterminer les différentes propriétés de BeS. Dans leur travaux Srivastava *et al.* [13] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles de ces composés, par la méthode usuelle du pseudopotentiel. Les faibles divergences constatées entre tous ces travaux théoriques peuvent être attribuées à la forme du pseudopotentiel utilisé et à l'emploi de la DFT dans l'approximation de la densité locale. Au cours de ce chapitre nous allons analyser les résultats obtenus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, appliquée aux chalcogénures de béryllium BeS, BeSe et BeTe. Les calculs entrepris nous ont permis d'évaluer les différentes propriétés des chalcogénures de béryllium et de les comparer aux résultats expérimentaux disponibles.

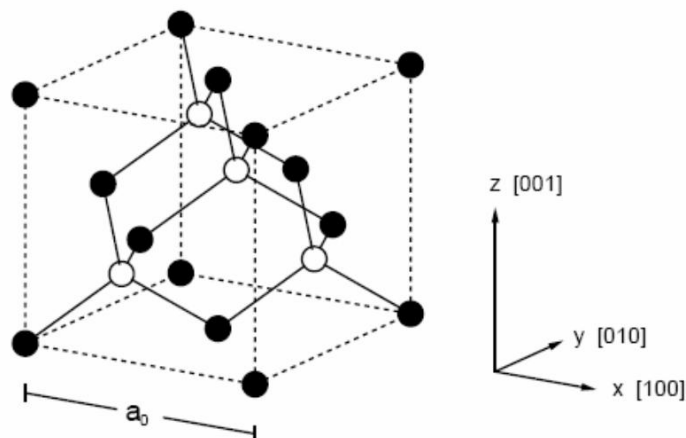


Figure 4.1: Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence [14]).

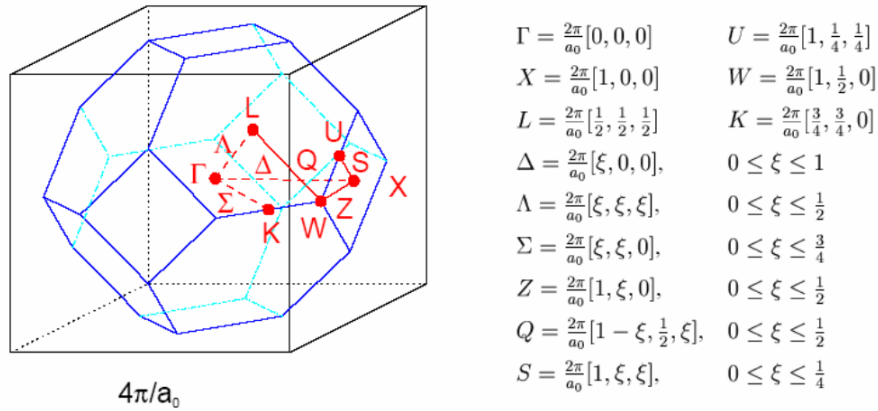


Figure 4.2 : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique centré (c.c). Les coordonnées des points et des directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure (Figure extraite de la référence [14]).

4.2. Equations d'état

Les équations d'état (EOS) établies pour les matériaux peuvent nous fournir une certaine information sur les propriétés mécaniques, mais à des conditions vibratoires zéro. Elles sont très fréquemment déduites à partir de techniques *ab initio* et mesurées expérimentalement à l'aide d'outils très performants tels que les presses à enclume de diamant. Nous utilisons le code Wien2K [15] qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LAPW.

Les calculs *ab initio* des équations d'état restent relativement faciles à exécuter pour des structures cristallographiques simples telles que nos phases cubiques car, du fait de leurs symétries, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin requiert peu de points k . Les exemples les plus fréquents des grandeurs extraites de l'équation d'état sont le volume à l'équilibre (paramètre de maille), le module de compressibilité et l'énergie de cohésion.

4.3. Détails techniques

Nous avons calculé par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales des composés à base de béryllium dans la structure cristalline zinc blende. Il est important de rappeler que les codes utilisés dans ce mémoire sont basés sur une théorie *ab initio*. Il est donc naturel que leur

utilisation nécessite des réglages et que leurs résultats ne soient pas considérés comme absolus. En pratique, il apparaît que quelques mises au point sont absolument essentielles ; un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux et bien placés ainsi que des paramètres de coupures appropriés;

4.3.1. Considérations techniques :

Pour résoudre l'équation EOS, nous avons utilisé des rayons R_{MT} constants et propres à chaque type d'atome. La valeur du rayon a été fixée à 1.6, 2.0, 2.1 et 2.3 $u. a.$ pour Be, S, Se et Te respectivement. À l'intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées jusqu'à l'ordre dix ($l = 10$). L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $R_{MT} * K_{max} = 9$. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué dans l'esprit de la méthode de Monkhorst et Pack [16]. Afin de pouvoir comparer les énergies des différentes phases, nous avons adopté l'échantillonnage des zones de Brillouin associées à chacune des phases étudiées de telle sorte à obtenir l'énergie totale du système avec le même ordre de précision à mieux que $1mRyd$ près. La grille choisie pour la structure zinc blende est de dimension $10 \times 10 \times 10$ ce qui correspond à un nombre total de 1000 points k . Tout cela en prenant le potentiel d'échange-corrélation PBE-GGA [17].

Afin de mieux comprendre et interpréter les résultats qui découleront de ces considérations techniques prises en compte, rappelons la configuration électronique (Figure4.3) de chacun des éléments qui composent nos chalcogénures de béryllium BeX (X = S, Se, Te).

Be	[He] $2s^2$	$1s^2 2s^2$
S	[Ne] $3s^2 3p^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Se	[Zn] $4p^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$
Te	[Cd] $5p^4$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^4$

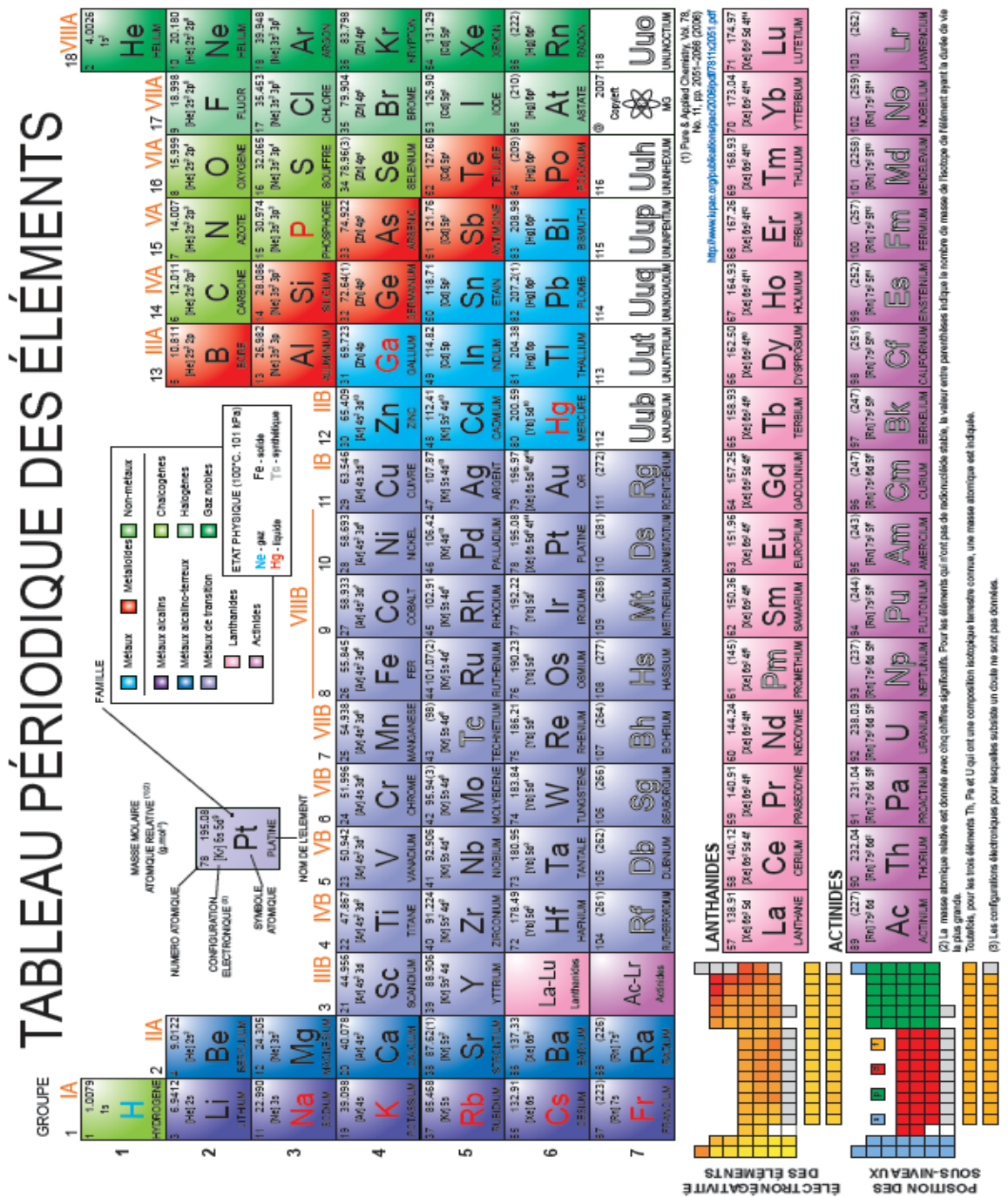


Figure 4.3 : Tableau périodique des éléments.

4.3.2. Méthode utilisée pour la résolution de l'équation d'état

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [18] :

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.1)$$

où P représente la pression, V le volume, B_0 le module de compressibilité (Bulk modulus) et B'_0 la première dérivée par rapport au volume du module en question.

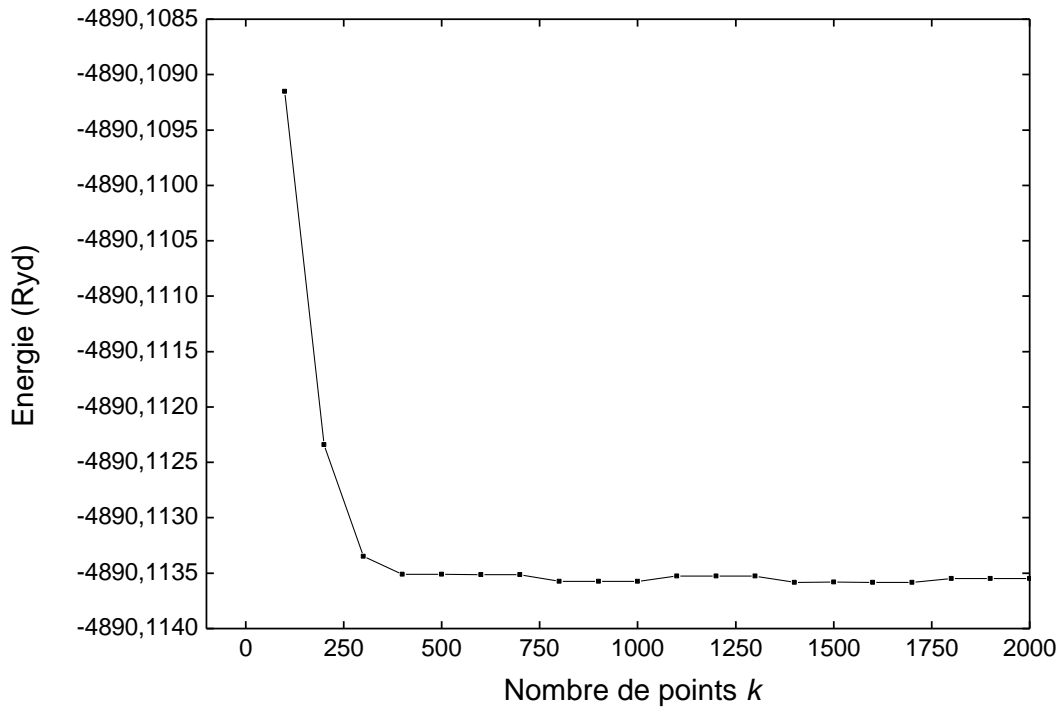


Figure 4.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k sélectionnés dans la première zone de Brillouin pour le composé BeSe.

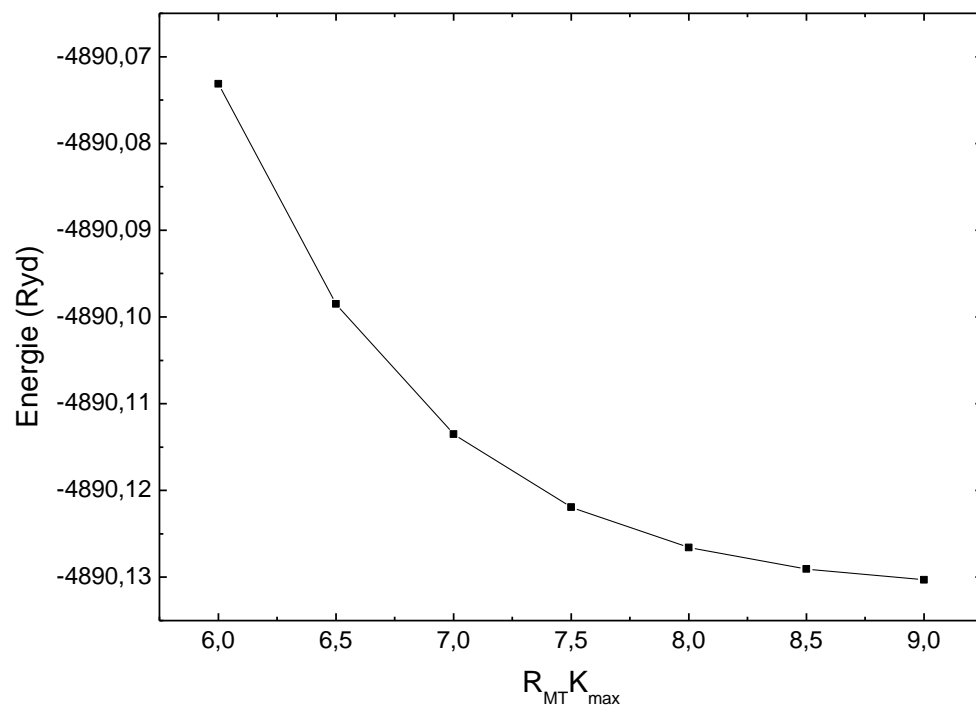


Figure 4.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du produit $R_{MT} K_{max}$ pour le composé BeSe.

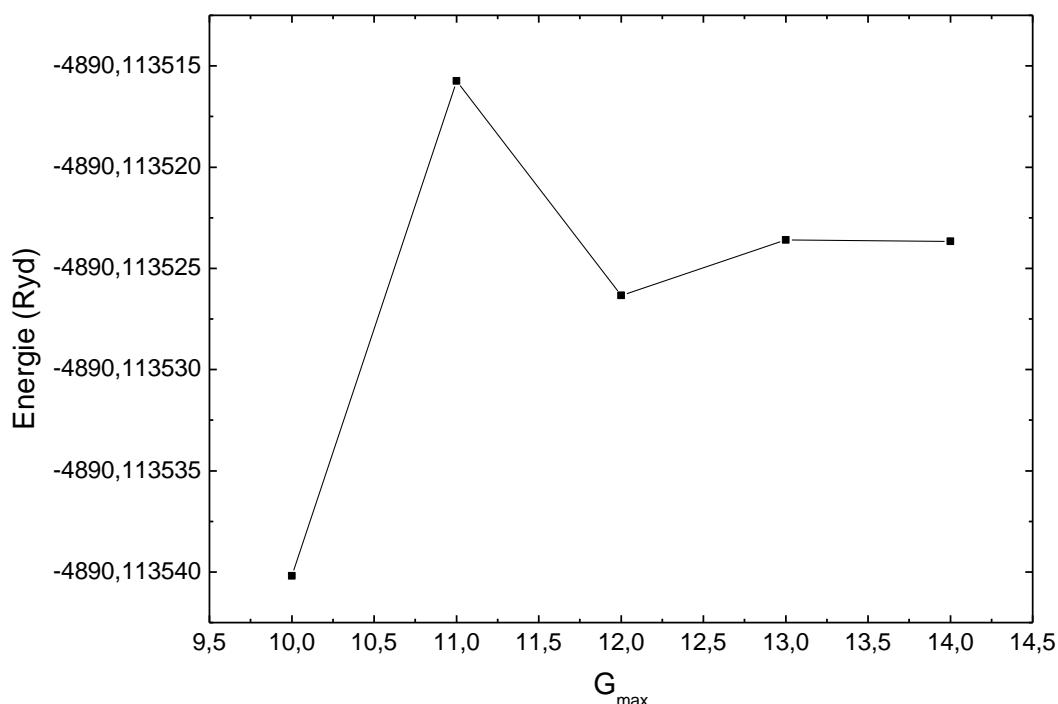


Figure 4.6 : Variation de l'énergie totale en fonction de G_{max} pour le composé BeSe.

4.4. Propriétés structurales du Sulfure de béryllium BeS, Sélénure de béryllium BeSe et Tellure de béryllium BeTe

Les figures 4.7, 4.8 et 4.9 illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue dans la phase structurale étudiée pour BeS, BeSe et BeTe respectivement dans l'approximation PBE-GGA. Nous obtenons le comportement habituel dû au potentiel XC.

Nous reportons aux tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression, quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés. Dans ces mêmes tableaux une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes y sont reportées en vue de juger d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

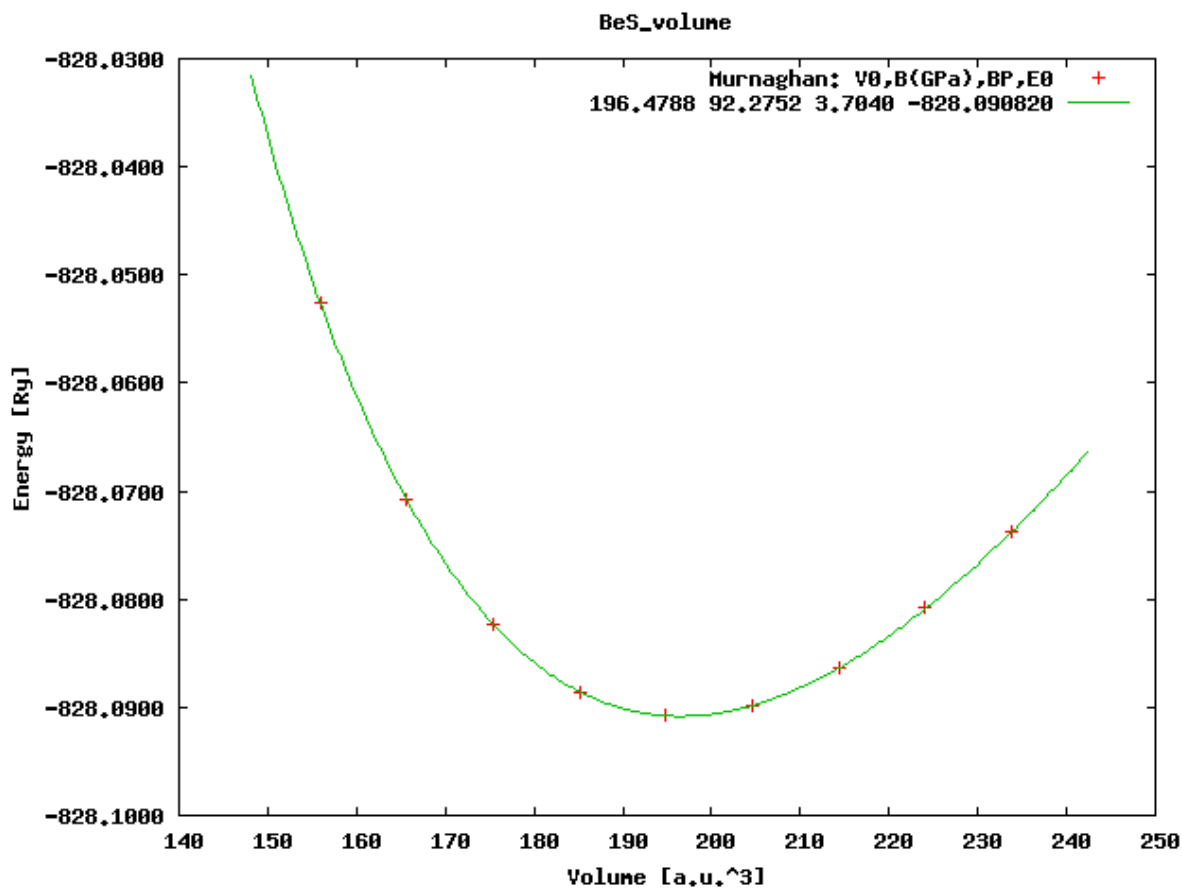


Figure 4.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase zinc blende pour le composé BeS (FP-LAPW). V_0 représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende.

Phase	Référence	a (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Zinc Blende				
	Nos calculs	4.8834	92.2752	3.7040
		4.806 ^a	110.72 ^a	3.6711 ^a
		4.745 ^b	116 ^b	3.22 ^b
BeS	Théorie	4.773 ^c	102 ^c	3.70 ^c
		4.865 ^d	102.8 ^d	—
		4.81 ^e	93 ^e	3.34 ^e
		4.887 ^f	92.23 ^f	3.70 ^f
		Expérience	4.865 ^g	106.2 ^g

Tableau 4.1 Paramètre du réseau a , module de compressibilité B_0 , ainsi que sa dérivée B'_0 par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour BeS.

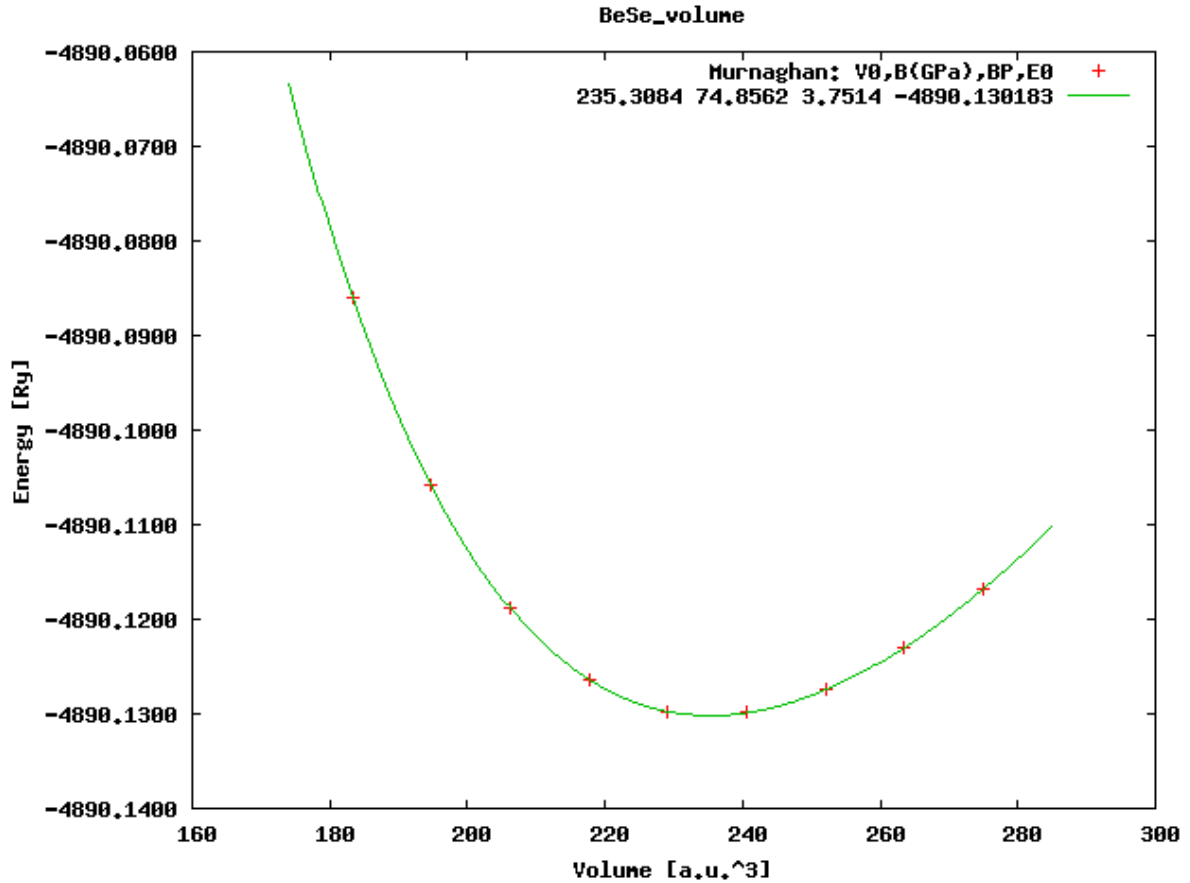


Figure 4.8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase zinc blende pour le composé BeSe (FP-LAPW). V_0 représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende.

Phase	Référence	a (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Zinc Blende				
BeSe	Nos calculs	5.1860	74.8562	3.7514
		5.0891 ^a	89.28 ^a	3.8975 ^a
		5.037 ^b	98.8 ^b	3.106 ^b
	Théorie	5.137 ^c	82.2 ^c	—
		5.13 ^d	80 ^d	3.56 ^d
		5.178 ^e	74.97 ^e	4.02 ^e
	Expérience	5.139 ^g	92.2 ^g	—

Tableau 4.2 Constante de réseau a , module de compressibilité B_0 , ainsi que sa dérivée B'_0 par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour BeSe.

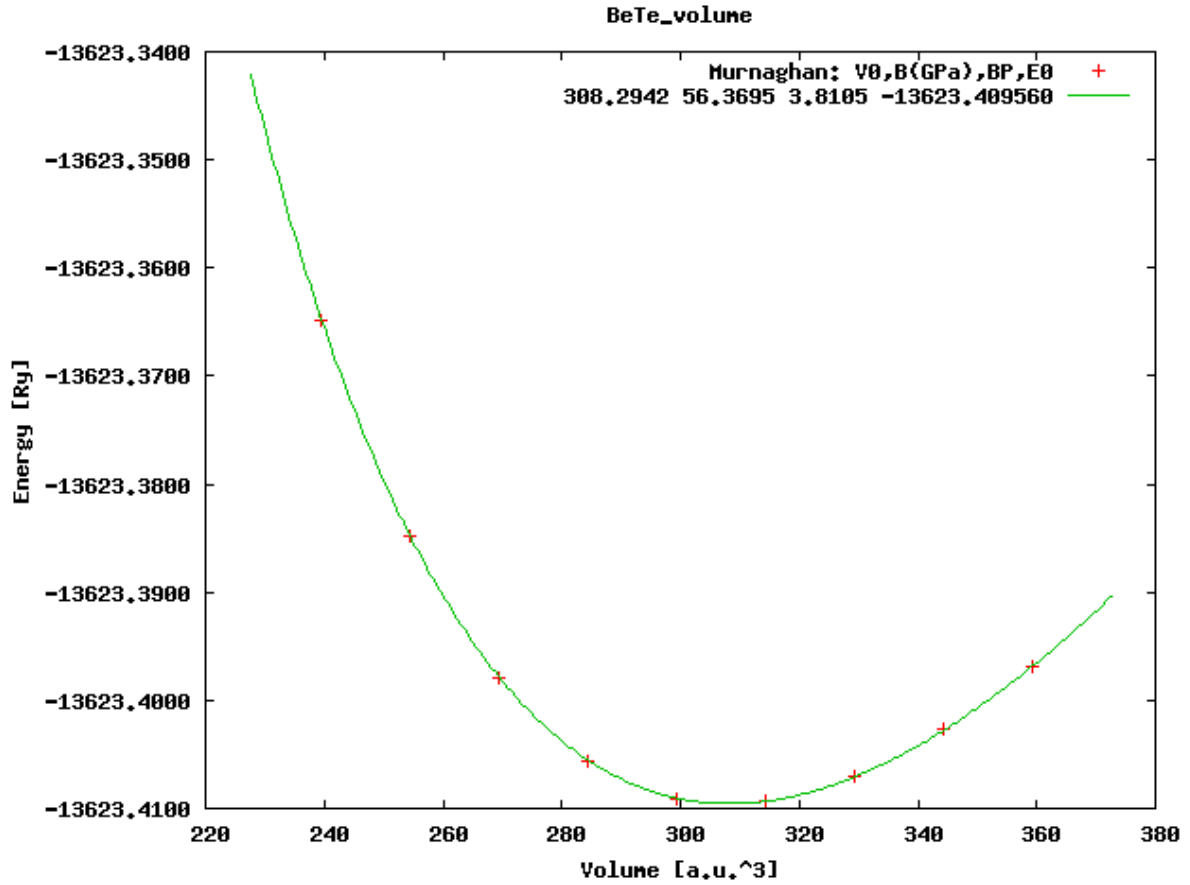


Figure 4.9 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive dans la phase zinc blende pour le composé BeTe (FP-LAPW). V_0 représente le volume calculé à l'équilibre pour la phase zinc blende.

Phase	Référence	a (Å)	B_0 (GPa)	B'_0
Zinc Blende				
	Nos calculs	5.6747	56.3695	3.8105
		5.563 ^a	0.6848 ^a	3.8094 ^a
BeTe	Théorie	5.531 ^c	0.706 ^c	3.377 ^c
		5.638 ^d	0.605 ^d	—
		5.58 ^e	0.60 ^e	3.72 ^e
		5.663 ^f	0.5766 ^f	6.21 ^f
		Expérience	5.627 ^g	0.668 ^g

Tableau 4.3 Constante de réseau a , module de compressibilité B_0 , ainsi que sa dérivée B'_0 par rapport à la pression pour les différentes phases étudiées pour BeTe.

a Réf. [19] ; b Réf. [20] ; c Réf. [21] ; d Réf. [22] ; e Réf. [23] ; f Réf. [24] ; g Réf. [25]

CHAPITRE 4. PROPRIETES STRUCTURALES DES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM BeX.

Les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 résume les paramètres structuraux de la géométrie d'équilibre a , de son module de compressibilité B_0 et sa première dérivée B'_0 , calculée pour les chalcogénures BeS, BeSe et BeTe. On retrouve le comportement habituel de la surestimation du paramètre du réseau et de la sous-estimation du paramètre de compressibilité. Nos résultats ont donc une cohérence interne. D'autre part, les géométries prédites par nos calculs FP-LAPW sont raisonnablement proches des valeurs prédites par d'autres calculs. Les différents composés ont également un module de compressibilité B_0 descendant en fonction du numéro atomique Z du cation. Notre calcul prévoit pour ce module une valeur de $92,2752 \text{ GPa}$ pour le BeS, de $74,8562 \text{ GPa}$ et de 56.3695 GPa sensiblement plus petite que les valeurs prédites par d'autres calculs théoriques.

Nous avons, au cours de ce chapitre, fait l'étude des propriétés structurales des chalcogénures de béryllium BeX ($X = \text{S, Se, Te}$), suite à laquelle nous avons obtenue des résultats que nous avons comparé avec d'autres résultats issues de la bibliographie et de l'expérience.

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie

- [1] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, and A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 52: 7058, 1995.
- [2] J. A. Vechten, Phys. Rev. 187, 1007, 1969.
- [3] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, and G. Landwehr, J. Appl. Phys. 80, 792, 1996.
- [4] M. Nagelstraßer, H. Dröge, H. P. Steinrück, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, A. Fleszar, and W. Hanke, Phys. Rev. B 58, 10394, 1998.
- [5] W. Zachariasen, Z. Physik Chem. (Leipzig) 119, 210; 440, 1926.
- [6] W. M. Yim, J. B. Dismukes, E. J. Stofko, R. J. Paff, J. Phys. Chem. Solids 33, 501, 1972.
- [7] D. J. Stukel, Phys. Rev. B 2: 1852, 1970.
- [8] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Mujica, Phys. Rev. B 54: 11861, 1996.
- [9] P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, Solid State Commun. 98: 741, 1996.
- [10] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, Phys. Rev. B 55: 14043, 1997.
- [11] A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 62: 2466, 2000.
- [12] N. Benosman, N. Amrane, S. Meçabih, and H. Aourag, Physica B 304: 214, 2001.
- [13] G. P. Srivastava, H. M. Tütüncü, and N. Günhan, Phys. Rev. B 70: 085206, 2004.
- [14] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien 2k, An Augmented
- [16] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13: 5188, 1976.
- [17] PBE: Generalized Gradient Approximation Made Simple J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [18] F. D. Murnaghan, The Compressibility of Media under extreme Pressures in Proceeding of the National Academy of Sciences, Vol 30: 244-247, 1944.
- [19] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhattou, R. Khenata, B. Soudini, Y. Al-Douri, H. Baltache, Computational Materials Science 37 (2006) 292–299
- [20] A. Muñoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mujica, Phys. Rev. B 54 (1996) 11861.
- [21] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, Solid State Commun. 98 (1996) 741.
- [22] G. Kalpana, G. Pari, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharyya, Int. J. Mod. Phys. B 12 (1998) 1975.
- [23] G.P. Srivastava, H.M. Tütüncü, N. Günhan, Phys. Rev. B 70 (2004) 85206.
- [24] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39 (2004) 5.
- [25] H. Luo, K. Ghandehari, R.G. Greene, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 52 (1995) 7058.

CHAPITRE 5. Propriétés électroniques des chalcogénures de béryllium BeX

5.1. Structure de bandes électroniques

Les structures de bandes des composés étudiés dans ce chapitre ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques obtenus dans le chapitre précédent. Cette démarche est logique dans le contexte d'un calcul premier principe auto cohérent et permet de comparer les résultats théoriques à l'expérience. Les figures 5.1, 5.2 et 5.3 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure zinc blende. Les figures sont complétées avec les densités d'états correspondantes obtenues par la résolution des équations de Kohn Sham (avec le formalisme du PEB-GGA) au moyen de la méthode FPLAPW 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, 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 Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X ces composés sont des semi-conducteurs à gap indirect.

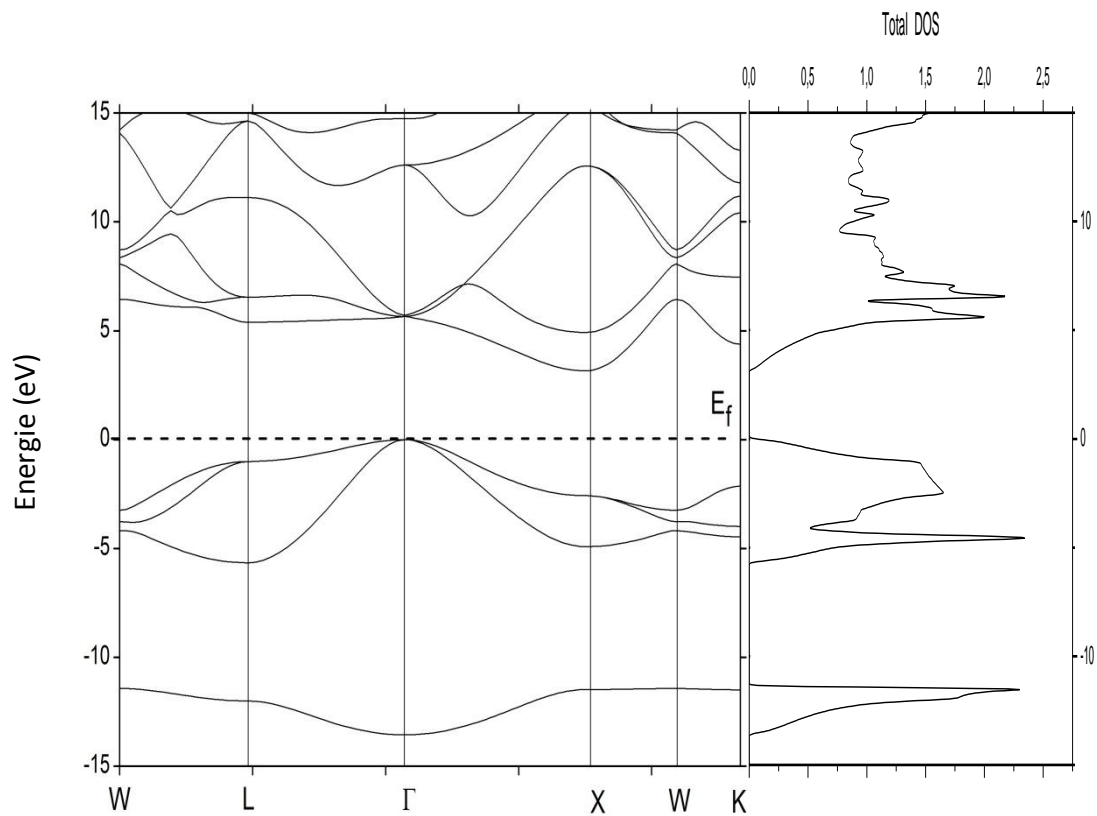


Figure 5.1: BeS : structure de bandes électroniques (à gauche) et densité d'états électroniques (à droite) calculées avec la méthode FP-LAPW. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

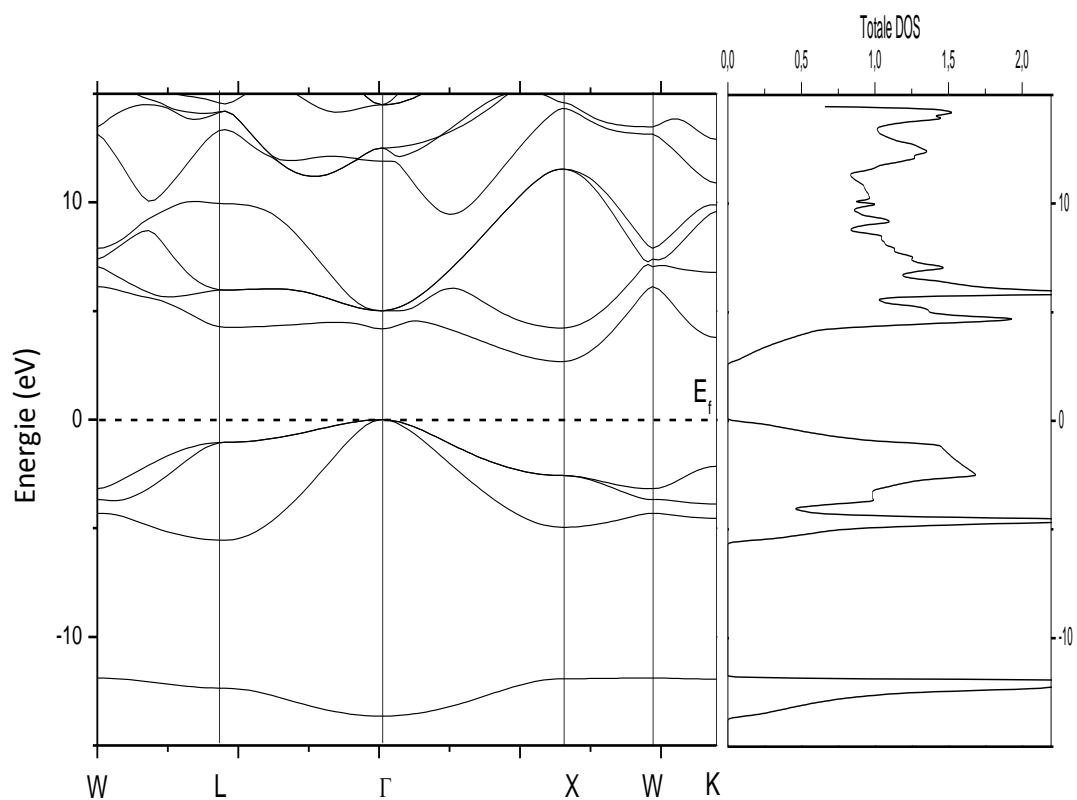


Figure 5.2 : *BeSe* : structure de bandes électroniques (à gauche) et densité d'états électroniques (à droite) calculées avec la méthode FP-LAPW. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

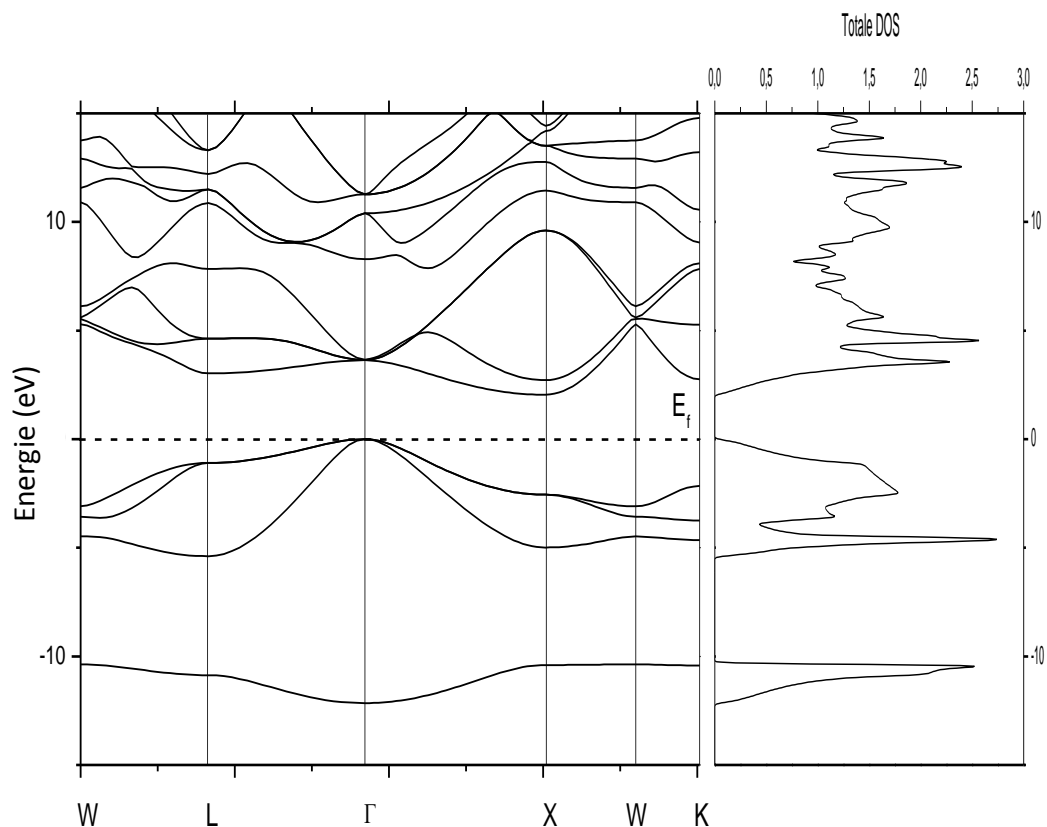


Figure 5.3 : BeTe : structure de bandes électroniques (à gauche) et densité d'états électroniques (à droite) calculées avec la méthode FP-LAPW. L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence

Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie sont reportées au tableau 5.1, et sont comparées à d'autres études théoriques utilisant l'approximation d'échange-corrélation ainsi qu'aux résultats expérimentaux. La transition fondamentale (gap) se produit entre le maximum de la bande de valence 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. 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. La même tendance a été constatée pour les autres composés II-VI [1].

CHAPITRE 5. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM BeX.

Cependant, les valeurs obtenues sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles, différence qui est attribuée à la forme simple de l'approximation GGA quelle que soit la méthode de calcul utilisée. La sous-estimation de la bande interdite s'explique par l'absence du terme non-local dans le potentiel d'échange-corrélation utilisée dans le formalisme de la fonctionnelle densité (DFT) [2] ainsi que de sa non dépendance en énergie. Afin de surmonter cet inconvénient Fleszar et Hanke ont utilisé l'approche ab initio GW (quasi-particule) [3] dans laquelle le système est décrit par la fonction de Green déduite de l'équation de Dyson. L'énergie propre (self-energy) correspondante à celle de l'échange-corrélation est quant à elle, non-locale et dépendante de l'énergie. Cette approche permet une nette amélioration des résultats.

		Calculées	Autres	Expérience
BeS	<i>Gap direct (eV)</i>	5,66216	5,51 ^a ; 5,67 ^b ;	
	$\Gamma - \Gamma$		5,40 ^c	
	<i>Gap indirect (eV)</i>	3,15752	2,75 ^a ; 2,98 ^b ;	> 5,5 ^d
$\Gamma - X$	2,82 ^c			
BeSe	<i>Gap direct (eV)</i>	4,1843	4,72 ^a ; 4,04 ^b	
	$\Gamma - \Gamma$			
	<i>Gap indirect (eV)</i>	2,6755	2,39 ^a ; 2,31 ^b	4 – 4,5 ^d
$\Gamma - X$				
BeTe	<i>Gap direct (eV)</i>	3,6356	3,68 ^a ; 3,28 ^b	
	$\Gamma - \Gamma$			
	<i>Gap indirect (eV)</i>	2,0414	1,8 ^a ; 1,6 ^b	2,7 ^d ; 2,8 ^e
$\Gamma - X$				

Tableau 5.1 : Energies des transitions (Ryd) pour différents points de la zone de Brillouin $\Gamma - \Gamma$ (gap directe) et $\Gamma - X$ (gap indirecte) des semi-conducteurs BeS, BeSe et BeTe.

a Réf. [4] ; b Réf. [5] ; c Réf. [6] ; d Réf. [7] ; e Réf. [8] ;

5.2. Densité d'états électroniques

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type

CHAPITRE 5. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM BeX.

s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

La région de la bande de valence de nos composés BeS, BeSe et BeTe, ainsi que des atomes constituant ces composés, est divisée en trois ensembles que nous appellerons bandes faible, moyen, et haute énergie. Les densités d'états totale et partielle représentées sur les figures 5.4 ; 5.5 et 5.6, montre bien que la région de la bande de valence de nos chalcogénures est divisée en trois ensembles. Nous avons analysé la contribution des anions et cations à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s et p .

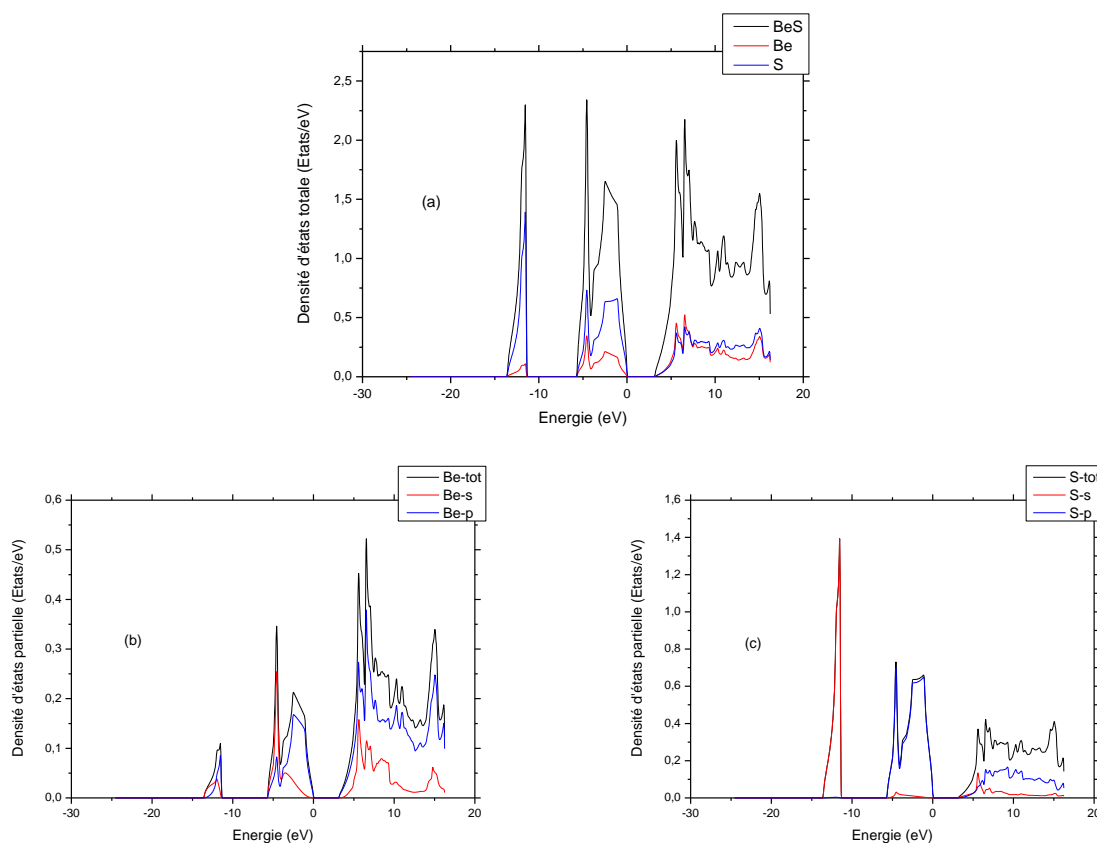


Figure 5.4 : Densités d'états électroniques totale (a) et partielle de l'atome Be (b) et de l'atome S (c) pour le composé BeS (FP-LAPW). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

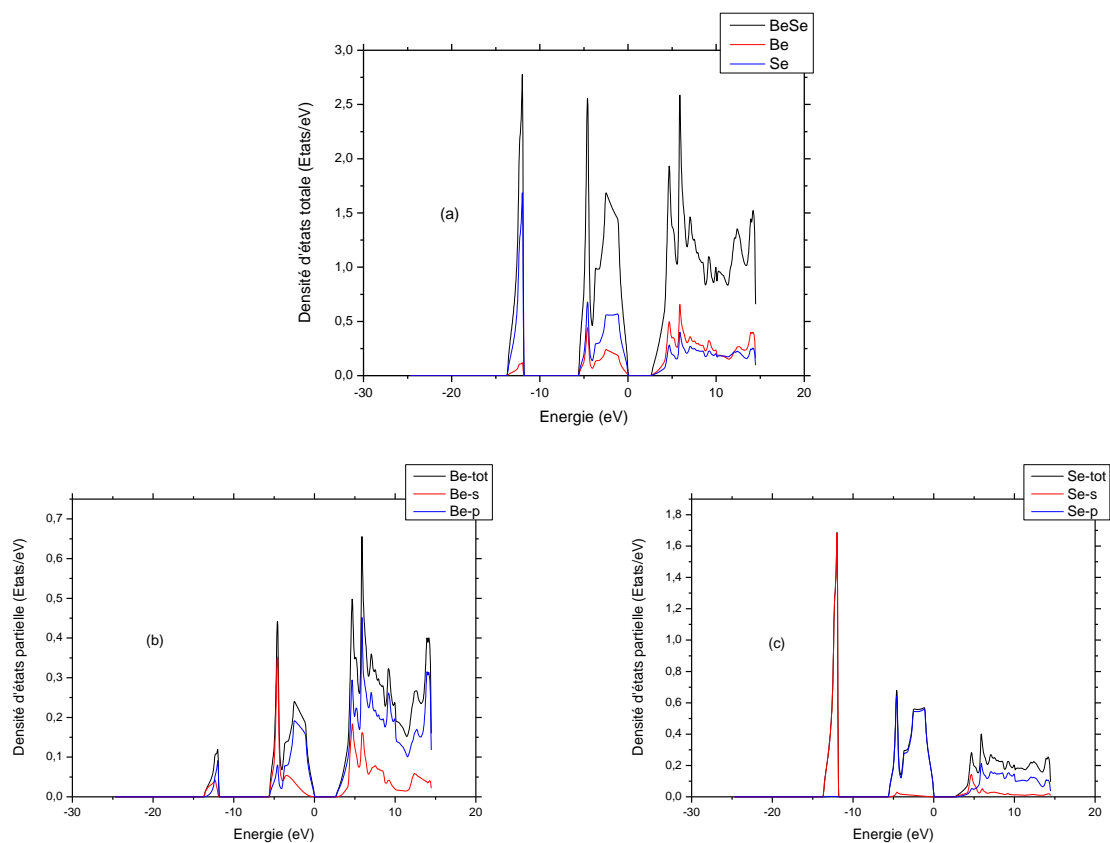


Figure 5.5 : Densités d'états électroniques totale (a) et partielle de l'atome Be (b) et de l'atome Se (c) pour le composé BeSe (FPLAPW). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

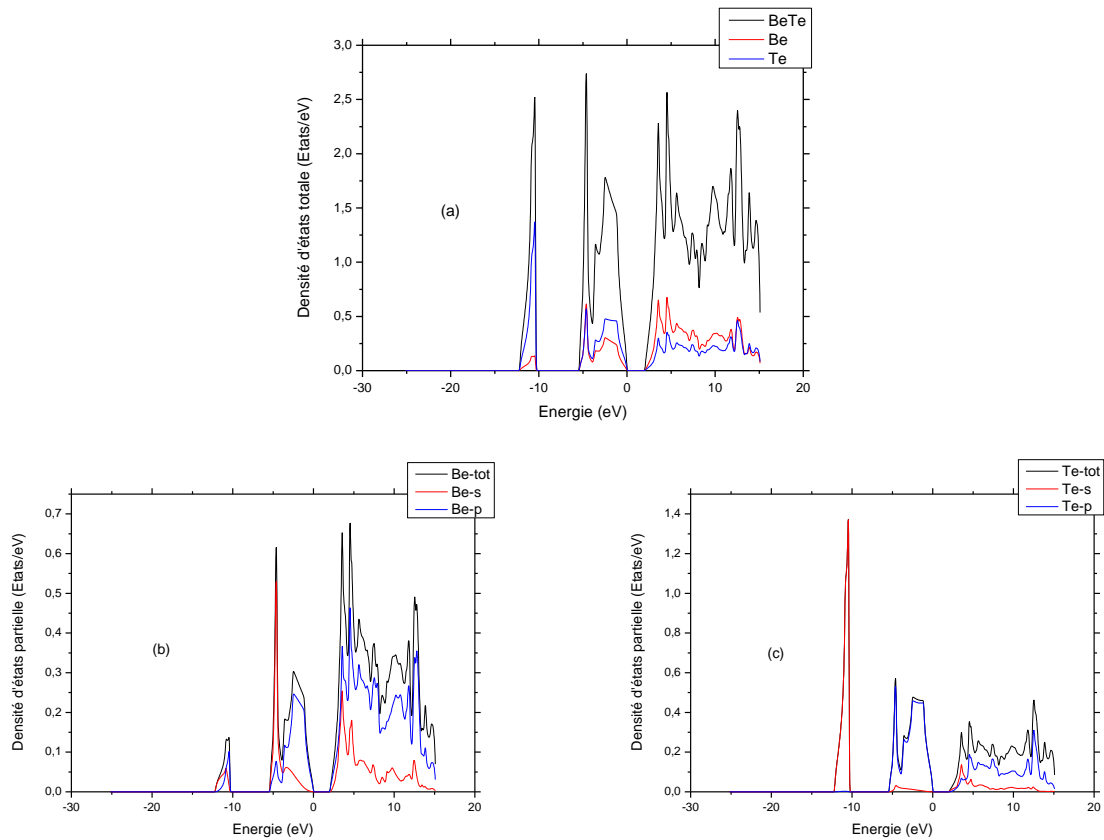


Figure 5.6 : Densités d'états électroniques totale (a) et partielle de l'atome Be (b) et de l'atome Te (c) pour le composé BeTe (FPLAPW). L'origine des énergies est prise au sommet de la bande de valence.

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). On recense également dans ces mêmes bandes une présence non négligeable d'orbitale d des chalcogènes (S, Se et Te) et une faible participation de l'état s de l'anion ainsi que du cation. La bande de valence est formée essentiellement d'orbitales p des chalcogènes ($3p$, $4p$ et $5p$ pour S, Se et Te respectivement) avec une faible participation de caractère p du béryllium au sommet de la bande et une faible contribution des états s du béryllium au bas de la bande. La faible hybridation entre les états de l'anion et du cation observée pour la bande de valence est en faveur du caractère ionique du composé. Les bandes d'énergie $E = 10 \text{ eV}$ dans les trois composés sont exclusivement de caractère s des anions (S, Se et Te).

Nous avons, au cours de ce chapitre, fait l'étude des propriétés électroniques des chalcogénures de béryllium BeX ($X = \text{S, Se, Te}$), suite à laquelle nous avons obtenue des résultats que nous avons comparé avec d'autres résultats issus de la bibliographie et de l'expérience.

CHAPITRE 5. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CHALCOGENURES DE BERYLLIUM BeX.

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie :

- [1] S. H. Wei, A. Zunger, J. Appl. Phys. 78: 3846, 1995; S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B53: R10457, 1996.
- [2] M. S. Hyversten, 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.
- [3] L. Hedin and S. Lundqvist, in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. 23, p. 1; A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 56, 10228 (1997) [20] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45: 566, 1980.
- [4] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, and A. Munoz, Phys. Rev. B55: 14043 1997.
- [5] A. Fleszar and W. Hanke, Phys. Rev. B 62: 2466, 2000.
- [6] P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, Solid State Commun. 98: 741, 1996.
- [7] W. M. Yim, J. B. Dismakes, E. J. Stofko, R. J. Paff, J. Phys. Chem. Solids33, 501, 1972.
- [8] 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 GENERALE.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce mémoire, nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques des composés chalcogénure de béryllium BeX ($X = \text{S}; \text{Se}; \text{Te}$) étudiés à l'aide d'une méthode quantique. Ainsi nous avons pu mettre en exergue le rôle primordial de la structure zinc blend dans l'étude dynamique. Ce mémoire a permis d'élucider le statut actuel des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité et cela par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW). Les simulations de type *ab-initio* pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement. Toutes les approches théoriques utilisées jusqu'à présent pour ce type de problème n'étaient qu'empiriques et ne permettaient donc pas d'accéder à des données structurales ou énergétiques suffisamment précises et fiables pour être utilisées telles quelles. L'utilisation d'une méthode plus fine comme la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, qui, par ailleurs, a déjà largement démontré ses capacités, est, donc, tout à fait justifiée pour traiter ces systèmes complexes.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons réalisé une série de calculs *ab initio* pour déterminer diverses propriétés des chalcogénures de béryllium (BeS , BeSe , BeTe). Les paramètres de maille, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression qui ont montré une bonne concordance avec les datas expérimentales.

La structure de bandes calculée pour ces composés binaires confirme la nature indirecte de la bande interdite, montrant ainsi leur utilité dans le domaine photovoltaïque. Nous avons aussi représenté leurs structures de bandes et densité d'états électroniques afin de d'approfondir notre compréhension de la composition chimique de nos composés ioniques. Ce travail représente une petite contribution de notre part, mais puisque le temps qui nous a été donné était court, nous aurions pu nous intéresser à l'étude de la stabilité de nos composés puisqu'ils nous montrent une tendance à se transformer de la phase zinc blend vers d'autres phases sous l'effet de la pression [1]. Comme perspective, puisque ces composés binaires ; que sont nos chalcogénures de béryllium BeX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ; présentent un fond d'écran pour des études très complexes telles que les alliages ternaires (comme le $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ ou le $\text{Be}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$), quaternaires (comme le $\text{Be}_x\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-x-y}\text{Se}$ ou le BeTe/ZnSe) voir plus ($\text{Be}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}/\text{MgSe}$), et cela pour plusieurs familles avec différents espaces de groupe [2], il serait intéressant de faire une étude systématique du mécanisme de la transition de phase d'un point de vu liaison atomique qui peut être étudié via

CONCLUSION GENERALE.

une analyse très complexe de la densité de charge comme a montré les derniers travaux sur le composé BeO [3].

BIBLIOGRAPHIE.

Bibliographie

- [1] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhetto, R. Khenata, B. Soudini, Y. Al-Douri, H. Baltache, Computational Materials Science 37 (2006) 292–299.
- [2] O. Maksimov, Rev. Adv. Mater. Sci. 9 (2005) 178-183.
- [3] J. Contreras-García, A. M. Pendas, J. M. Recio, J. Phys. Chem. B. 112, 9787 (2008).

RÉSUMÉ

Une méthode de calcul Ab-Initio a été utilisée pour étudier les propriétés structurales et électroniques de chalcogénures de béryllium BeS, BeSe et BeTe, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées potentiel (FP-LAPW). L'énergie de d'échange-corrélation est décrite dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant le paramétrage de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). D'après les résultats des propriétés électroniques, nous constatons que ces matériaux ont des bandes interdites indirectes. Les paramètres structuraux dans la phase blende de zinc (B3) sont déterminés. Une cohérence a été montrée entre nos résultats et ceux d'autres calculs théoriques et d'autres données expérimentales.

Mots clefs:

FP-LAPW, GGA, DFT, Structure électronique, Bande interdite, Densité d'états, Semi-conducteurs II-VI, Chalcogénures de béryllium.

ABSTRACT

Ab-Initio calculations have been used to investigate the structural and electronic properties of beryllium chalcogenides BeS, BeSe and BeTe, using the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method. The exchange correlation energy is described in the generalized gradient approximation (GGA) using the Perdew, Burke and Ernzerhof parameterization (PBE). From the results of the electronic properties, we find that these materials have indirect bandgaps. The structural parameters from zinc-blende phase (B3) are determined. An agreement was found between our results and those of other theoretical calculations and the experimental data.

Keywords :

FP-LAPW, GGA, DFT, Electronic Structure, Band Gap, Density of stats, II-VI Semi-conductor, Beryllium chalcogenides.

الملخص

طريقة حساب Ab-initio، استخدمت لدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية لكلوجينيات البيريليوم BeS، BeSe و BeTe، باستخدام أسلوب الموجات المسطحة المتزايدة الخطية (FP-LAPW). توصف طاقة التبادل-الارتباط في تقريب التدرج المعمم (GGA) باستخدام المعايير والثوابت PBE (Perdew، Burke و Ernzerhof). من نتائج الخصائص الإلكترونية، نجد أن هذه المواد لديها شريط طاقي غير مباشر. وتوصف الخصائص الهيكلية في مرحلة الزنك بلاند (B3). ولوحظ تناسب بين نتائجنا ونتائج الحسابات النظرية وأخرى تجريبية.

الكلمات الرئيسية:

FP-LAPW، GGA، DFT، الهيكل الإلكتروني، الشريط الممنوع، المكون الإلكتروني II-VI، كلوجينيات البيريليوم.