



N° d'ordre :...../2016

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

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

DILMI Wafa

THEME

**Etude de premier principe des propriétés structurales
électroniques et élastiques de CdTe dans la phase zinc blende**

Soutenue le : 05/06/2016

Devant le jury composé de :

S. Saïb	Prof Univ. de M'sila	Président
S. Benyettou	MAA Univ. de M'sila	Rapporteur
S. Bounab	MAA Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2016

REMERCIEMENTS

Je remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et le courage d'établir ce modeste travail. Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur « M^{me}. BENYETTOU Samia », qui je a accepté de superviser mon humble travail, qui a fourni des conseils judicieux et ainsi son exigence de rigueur. Ses compétences et ses bonnes directives m'ont aidé à achever ce mémoire de master.

J'aussi remercie les membres du jury, Madame SAIB Salima, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et Madame BOUNAB Sabrina, maître assistante A à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail

Mes remerciements vont également à tous enseignants du département de physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts.

Je suis très reconnaissance mon enseignants M^{me}. DAHMANI Karima et M^{me}. SAIDA Gamra pour leurs conseils et leurs soutien moral.

Je ne saurais aussi oublier mes amis : Besma, Ilham et mes collègues pour les beaux moments.

Ainsi tous ceux qui ont participé de loin ou de près et qui nous ont aidé pour l'élaboration de ce mémoire.

DILMI WAFA

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

À celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère...

À mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

À mes frères : Djamel Eddine, Manseur, Houcine.

À mes sœurs : Sihem, Zineb.

À mes amis : Merzaka, Zineb,

À tous ceux qui me sont chères.

DILMI WAFI



Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I. Introduction	4
I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	4
I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.1.2. L'approximation Hartree-Fock.....	6
I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.2.1. L'approche de Thomas-Fermi.....	7
I.2.2. Les théorèmes de Hohenberg –Kohn	8
I.2.3. Approche de Kohn-Sham	9
I.3. Fonctionnelles d'échange et corrélation : LDA et GGA	10
I.3.1. Approximation de la densité locale LDA	10
I.3.1.1. Fonctionnelle LDA de Perdew et Wang.....	10
I.3.2. Approximation du gradient généralisé GGA	11
I.4. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	11
Références Bibliographiques.....	13

Chapitre II

Méthode des Pseudo-potentiels et ondes planes

II. Introduction	15
II.1. Méthode de pseudo-potentiel	15
II.1.1. Théorème de Bloch	15
II.1.2. Une base d'onde plane	16
II.1.3. Le pseudo-potentiel.....	16
II.1.4. Construction d'un pseudo-potentiel	17
II.1.5. Le pseudo-potentiel à norme conservée	17

II.1.6. Quelque exemple de pseudo-potentiel à norme conservée	18
II.1.6.1. Pseudo-potentiel de Troulier-Martins	18
II.1.6.2. Pseudo-potentiel de Hartwigzen-GeodckerHutter	19
II.2. Intégration sur la zone de Brillouin et point spéciaux.....	20
Références Bibliographiques.....	21

Chapitre III

Généralités sur le tellure de cadmium CdTe

III. Introduction	22
III.1. Tellure de cadmium <i>CdTe</i>	22
III.1.1. Structures cristallines du <i>CdTe</i>	22
III.1.1.1. La structure de type zinc blende.....	22
III.1.1.2. La structure de type wurtzite.....	23
III.1.2. La structure de bandes.....	23
III.1.3. Propriétés mécaniques.....	24
III.1.3.1. La stabilité mécanique.....	24
III.1.3.2. L'anisotropie.....	25
Références Bibliographiques.....	26

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Introduction.....	27
IV.1. Détails et techniques de travail	27
IV.2. Test de convergence.....	27
IV.2.1. Convergence de E_{cut} et NK-point.....	27
IV.3. Propriétés structurales.....	30
IV.4. Propriétés électroniques	33
IV.4.1. La structure de bande.....	33
IV.4.2. Densités d'état de <i>CdTe</i>	36
IV.4.3 Masses effectives.....	39
IV.5. Propriétés élastiques.....	40

IV.5.1 La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT).....	40
IV.5.2. Constantes élastiques.....	41
Références Bibliographiques.....	44
<i>Conclusion générale</i>	46

Liste des figures

I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	12
II.1 : Différence entre potentiel atomique et pseudo-potentiel.....	17
II.2 : Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel.....	18
III.1 : Les structures cristallines des semi-conducteurs CdTe : (a)Structure zinc blende, (b) Structure würtzite.....	22
III.2 : Structure cristalline zinc blende.....	23
III.3 : Structure cristalline Würtzite.....	23
III.4 : Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc.....	24
III.5 : Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).....	24
IV.1 : La convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure calculée par LDA.....	28
IV.2 : La convergence de l'énergie totale en fonction des nombres de points K calculée par LDA.....	29
IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdTe dans les deux approximations, LDA et GGA.....	31
IV.4 : La structures de bandes du composé CdTe dans les deux approximations, LDA et GGA.....	34
IV.5 : La densité d'état totale et partielle du CdTe dans la structure zinc blende obtenue par la LDA.....	37
IV.6 : La densité d'état totale et partielle du CdTe dans la structure zinc blende obtenue par la GGA.....	38

Liste des tableaux

IV.1 : Les valeurs de convergence de <i>CdTe</i> par les approximations LDA et GGA.....	29
IV.2 : Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à pression B'_0 pour <i>CdTe</i>	32
IV.3 : Les gaps énergétiques $E_g(\Gamma-\Gamma)$, $E_g(\Gamma-X)$ et $E_g(\Gamma-L)$ de <i>CdTe</i> comparés avec d'autres calculs(toutes les gaps d'énergies sont en (eV).....	35
IV.4 : La masse effective du composé <i>CdTe</i> en utilisant les approximations LDA, GGA.....	40
IV.5 : Les constantes élastiques C_{ij} , facteur d'anisotropie A, module de cisaillement G et le module de Young E pour la structure zinc blende de <i>CdTe</i>	42



Introduction générale

Introduction générale

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées [1].

Le tellure de cadmium appartient à la famille des composés II-VI à large bande interdite directe ($E_G > 1,5$ eV). Son étude a un intérêt particulier parce qu'il est probablement le seul semi-conducteur II-VI qui peut avoir une conductivité de volume aussi bien de type p que de type n. Ces caractéristiques ont justifié diverses recherches [2,3] :

A / De caractère théorique : arriver à trouver quelles sont les différences entre le CdTe et les autres semi-conducteurs II-VI qui permettent d'expliquer son originalité (la possibilité d'être de type n ou p).

B / D'intérêt technologique : fabrication de dispositifs, en particulier les cellules solaires et les détecteurs infrarouges.

Les méthodes **Ab-initio** ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante [4].

Dans le présent travail, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques (la constante de réseau d'équilibre, le module compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 , et structure de bandes (les gaps)). Ainsi, nous avons utilisé la Théorie des Perturbations de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques de composant binaire CdTe dans la structures zinc blende.

Le travail présenté dans cette thèse est organisé comme suit : une introduction générale sur les matériaux à étudier, suivie d'un premier chapitre où nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul *ab-initio*, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présentée une description plus détaillée de la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes.

Dans le troisième chapitre nous présenterons une généralité sur le semi-conducteur binaire tellure de cadmium (CdTe) et leurs propriétés.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats de nos calculs des différentes Propriétés pour le semi-conducteur binaire CdTe et leurs interprétations.

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod, (2001).
- [2] D.J. Pantelides, S.T. Reviews, of Modern Physics. 4 (1978) 797.
- [3] Aven M. & Prener, J. S. Physics and Chemistry of II-VI Compounds, Eds., North-Holland, Amsterdam (1967).
- [4] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab- initiotreatment of crystallinesystems, Springer-Verlag, (1986).

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I. Introduction :

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique ; atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou solides sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Tel que : E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal. H est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) est donnée par la relation suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (I.2)$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

T_e : est l'énergie cinétique des électrons,

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux,

V_{ee} : est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

V_{NN} : est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux,

V_{eN} : est l'énergie potentielle d'attraction électrons-noyaux.

Les formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u.a) pour simplifier l'écriture des équations ($\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$); on écrit ce Hamiltonien pour un système ayant N noyaux et n électrons

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (I.3)$$

Où: r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j ,
 M_A : est la masse du noyau,
 R_{AB} : est la distance entre le noyau A et le noyau B ,
 Z_A, Z_B : Les nombres atomiques des noyaux A et B .

Les énergies propres et les fonctions d'ondes propres sont données par la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1). La solution générale de l'équation (I.1) est impossible est cela revient à :

-Les difficultés de calcul d'ordre technique l'équation (I.1) contient $3(Z+1)N$ variable ; avec N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égale 2.10^{24} [3].

La mécanique quantique moderne ne dispose aucune méthode résoudre des problèmes concernant un grand nombre de variable. Donc il faut faire des approximations. Nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe ; l'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques et les approximations communes aux deux grandes écoles méthodes de premiers principes se rencontrent:

-Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes ;
 -Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens. Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger [4] sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation (I.1).

I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation [2] est adoptée comme un premier niveau d'approche des problèmes à plusieurs corps en mettant en évidence le grand écart entre la masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds $M \approx 1800 \times m_e$, donc mobilité plus réduite). Autrement dit, l'approximation est basée sur l'idée considérant les noyaux comme animés de mouvements suffisamment longs, relativement à ceux des électrons, de manière à les négliger sans grande erreur. Donc, nous pouvons éliminer le terme T_N , et nous considérons que V_{NN} est constante. Nous pouvons définir un nouveau Hamiltonien :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I.4})$$

Alors :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (I.5)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (I.6)$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de $3n$ coordonnées d'espace [3]. Le développement d'autres approximations s'avère indispensable pour résoudre ce problème.

I.1.2. L'approximation Hartree-Fock :

En 1928, Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [5]. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacune décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (I.7)$$

$$\text{Avec: } H_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (I.8)$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A^0|} \quad (I.9)$$

C'est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (A).

\vec{R}_A^0 : est la position fixe des noyaux (A).

$$V(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.10)$$

C'est le champ effectif de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (I.11)$$

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree

$V_N(\vec{r})$: Le potentiel d'interaction électron-toutes autres noyaux

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.12)$$

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{I.13})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (\text{I.14})$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [6]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Pour corriger ce défaut, Fock [7] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [7] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \dots & & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.15})$$

I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [8,9] et Fermi en 1927 [10,11], puis améliorée par Dirac en 1930 [12], fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables, N étant le nombre de particules) par sa densité (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant en 1964 Hohenberg et Kohn [13] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [14] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

I.2.1. L'approche de Thomas-Fermi :

Cette modèle de Thomas-Fermi, laquelle considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendant de la distribution de densité de ces électrons $\rho(\mathbf{r})$. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi (1927) [15,16], utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un ensemble de fermions indépendants à la

température $T=0^{\circ}\text{K}$ [17] pour construire la même quantité pour le système inhomogène sous cette façon :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (\text{I.16})$$

$$\text{La densité du gaz homogène: } \rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.17})$$

Avec: E_f est l'énergie de Fermi

$$\text{L'énergie cinétique du gaz homogène: } T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I.18})$$

De (I.17) et (I.18), on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$T = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I.19})$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit :

$$T_{\text{TF}} = \int T dr \Rightarrow T_{\text{TF}} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{I.20})$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.21})$$

I.2.2. Les théorèmes de Hohenberg –Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [18] :

Théorème 01 : L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, ρ_0 , comme suit :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (\text{I.22})$$

$$\text{Avec: } F[\rho] = \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{I.23})$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 02 : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental (principe variationnel). La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I.24})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la densité réelle ou vraie de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie suivant le principe variationnel, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

I.2.3. Approche de Kohn-Sham :

Après des efforts, Kohn et Sham (1965) [19] ont imposés l'idée de remplacer le système en interaction avec un système équivalent isolé (n'est pas en interaction), porté à la même densité que celle de système réel, dans le quelle, on utilise une base de N orbitales. Les auteurs ont pu donc déterminé le terme restant le plus petit de l'énergie total e c'est le terme d'échange et de corrélation. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r)$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative.

Kohn et Sham ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.25})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{I.26})$$

Avec: $V_{ext}(r)$: Le potentiel ionique du au noyau,

$V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.27})$$

$$\text{Et } V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.28})$$

Et par conséquence, Kohn et sham ont écrit E (ρ) sous la forme :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{I.29})$$

I.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation : LDA et GGA

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{XC}(\rho)$ et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

I.3.1. Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la LDA est l'une des deux (02) générations d'approximations mises à jour pour le traitement des systèmes polyélectroniques [20] : l'approximation de la LDA et l'approximation généralisée du gradient (Generalized Gradient Approximation, GGA). Cette approximation de la LDA est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'XC et des contributions énergétiques (énergies) correspondantes, pour des systèmes manifestant de très faibles variations de leurs densités.

L'idée de base d'une telle approximation est liée au traitement du système polyélectronique inhomogène comme étant localement homogène [21,22,23] à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes), la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'XC est égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (I.30)$$

$$\text{Avec : } \varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{homo}(\rho(r))$$

Où: ε_{XC}^{homo} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ .

L'énergie d'échange et de corrélation ε_{XC} peut être décomposée en contribution d'échange ε_X et contribution de corrélation ε_C , telle que :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (I.31)$$

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{XC} = \frac{e^2}{2} \int \varepsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r) dr \quad (I.32)$$

I.3.1.1. Fonctionnelle LDA de Perdew et Wang [24] :

Dans ce cas la fonctionnelle de corrélation prend la forme suivante :

$$\varepsilon_C(\rho) = -2a\rho(1 + \alpha_1 r_s) \log \left[1 + \frac{1}{2a(\beta_1 r_s^2 + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{\frac{5}{2}} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (I.33)$$

Ou $a = 0.0310907$, $\alpha_1 = 0.21370$, $\beta_1 = 7.5957$, $\beta_2 = 3.5876$, $\beta_3 = 1.6382$, $\beta_4 = 0.49294$

I.3.2. Approximation du gradient généralisé GGA :

La manière la plus normale d'améliorer LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité, en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendants du gradient de la densité $\frac{d\rho(r)}{dr}$.

La plupart des corrections de LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\nabla\rho(r)$.

La GGA permet dans de nombreux cas de mieux d'écrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles. Elle a aussi tendance à mieux prendre en compte l'inhomogénéité de la densité que la (LDA) []. L'énergie d'échange-corrélation par particule E_{XC} en (GGA) est une fonctionnelle des densités de charge locales et de leurs gradients s'écrivent de la manière suivante :

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (I.32)$$

I.4. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité :

La résolution des équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure (I-1). On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficient d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la premier étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.33)$$

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

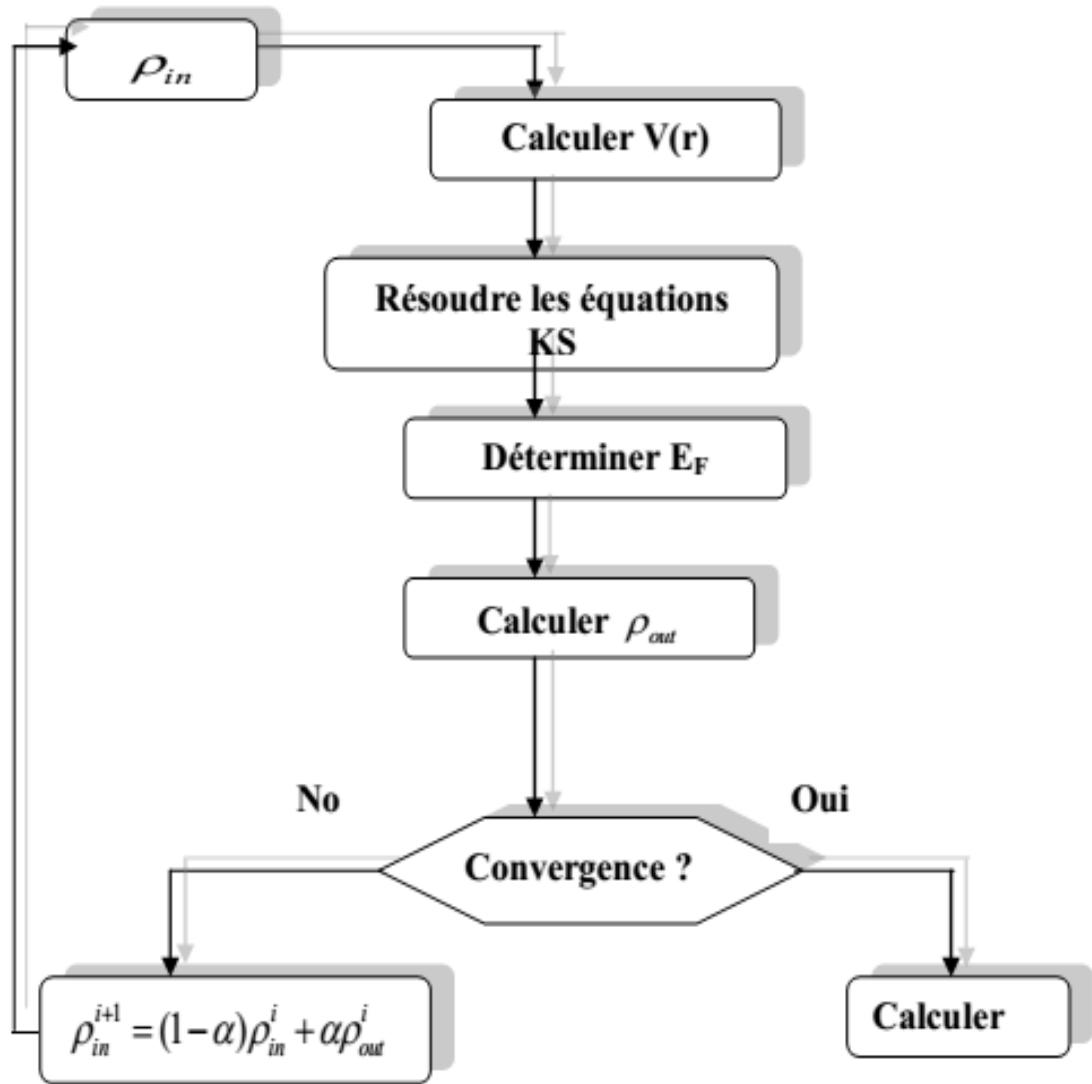


Figure. I.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références Bibliographiques

- [1] K. haddadi. Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₃. Université Ferhat Abbas de Sétif, (2013).
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Der Phys.* 84 (1927) 457.
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [4] W. Lovenberg, « Iron-Sulfur Proteins, Vol.II: Molecular Properties » (W. Lovenberg ed.). Academic press, New York – London (1973).
- [5] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89, Fock, V.Z. *Physik*, 61 (1930) 126.
- [6] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126.
- [7] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17431.
- [8] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr // *J. App. Phys. Lett.* 84 (1998) 1650.
- [9] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23 (1927) 542.
- [10] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi. B* 215 (1999) 5.
- [11] E. Fermi, Un methodo statistico per la determinazione dialcune priorieta dell atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 (1927) 602.
- [12] P.A.M. Dirac, Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 (1930) 376.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136 B864–B871, Nov (1964) 864. doi :10.1103/PhysRev. 136. B864.
- [14] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 (1971) 2064.
- [15] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [16] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [17] Robert G. Parr et Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, (1989) 350.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 1133 (1965) 140.

- [20] E. K. U. Gross, in DFT-I & II & TDDFT-I & II International Centre for Theoretical Physics, Trieste, (2000).
- [21] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phi. Soc. 23 (1927) 542.
- [22] E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [23] J. Kohanoff, in Electronic Structure calculations and First-Principles Molecular Dynamics Simulations International Centre for Theoretical Physics, Trieste, (1998).
- [24] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.

Chapitre II

*Méthode des pseudo-potentiels
et ondes planes*

II. Introduction :

La théorie des pseudo-potentiels a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études d'états des couches minces, des années plus tard, Hellman proposa une approche pseudo-potentielle pour le calcul des niveaux d'énergies des métaux alcalins. Et c'est en 1950 que cette théorie s'étend dans un rapport très rapide pour le calcul des énergies et les autres propriétés des semi-conducteurs.

Le concept de base d'un pseudo-potentiel (PP) repose sur le remplacement du potentiel fort de coulomb du noyau et des effets des électrons étroitement liés au noyau (les électrons du cœur) par un potentiel ionique efficace agissant sur les électrons de valence [1] l'approche (PP) est basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudo-potentiel [2].

II.1. Méthode de pseudo-potentiel :

Dans le formalisme de la DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade, une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique. Ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux dans l'espace réciproque.

II.1.1. Théorème de Bloch :

Bloch démontra un important théorème [3] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Avec: } u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

\vec{k} : est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.3})$$

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier). En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i, \vec{k} + \vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.4})$$

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c-à-d, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), mais en un nombre infini de points \vec{k} .

II.1.2. Une base d'onde plane :

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i, \vec{k} + \vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [4]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

II.1.3. Le pseudo-potentiel :

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo-potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

II.1.4. Construction d'un pseudo-potentiel :

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiels des atomes individuels
- Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel .
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel .
- Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p, d, c.-à-d., le Pseudo-potentiel dépend du moment angulaire (pseudo potentiel non-local). Ceci est illustré dans la figure suivante :

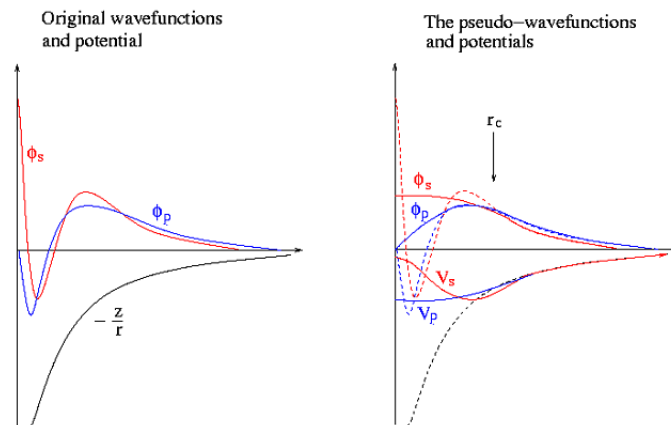


Figure. II.1: Différence entre potentiel atomique et pseudo potentiel.

De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels ont donc été créées , chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudo-potentiel sont divisés en deux catégories : les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme.

II.1.5. Le pseudo-potentiel à norme conservée :

Pour satisfaire au mieux ce critère de transférabilité, des pseudo-potentiels à norme conservée ont été élaborés. Un pseudo-potentiel est créé pour chaque moment angulaire et doit pour une configuration électronique atomique donnée (pas forcément l'état fondamental) satisfaire quatre propriétés :

• Les valeurs propres obtenues par le calcul avec tous les électrons et les valeurs propres du calcul avec le pseudo-potential doivent être identiques.

• Les fonctions d'onde réelles et les fonctions d'ondes obtenues avec le pseudo-potential doivent être identiques au-delà d'un rayon de coupure r_c .

• L'intégrale, entre 0 et r_c , de la densité électronique réelle celle obtenue avec le pseudo-potential doivent être identiques pour chaque orbitale de valence propriété de conservation de la norme:

$$\int_0^{r_c} |\Psi_L^{PS}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_0^{r_c} |\Psi_L^{AE}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (\text{II.5})$$

• Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde réelle et de la pseudo fonction d'onde doivent être identiques au-delà de r_c , ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie. Ces pseudo-potentiels à norme conservée ont été développés par Troullier et Martins, et Hamann.

Ici dans ce travail on a utilisé les pseudo-potentiels de Troullier et Martins.

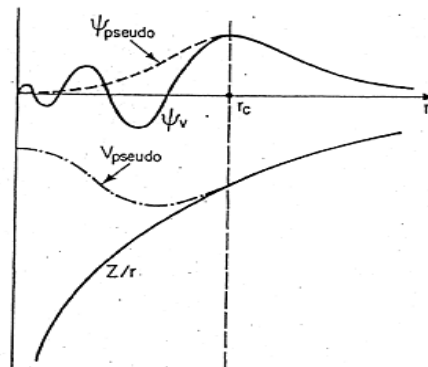


Figure. II.2 : Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel.

II.1.6. Quelque exemple de pseudo-potential à norme conservée

II.1.6.1. Pseudo-potential de Troullier-Martins :

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital l , ont la forme suivante dans la région du cœur :

$$R_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{II.7})$$

Les coefficients c_n sont déterminés à partir de la condition de conservation de la norme de la fonction d'onde pour $r \leq r_c$, et la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c , et la condition $V''(0) = 0$.

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potential intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence.

Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \quad (\text{II.7})$$

En fin, le pseudo-potential correspondant au moment orbital l est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potential écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{xc}[n^{ps}(r)] \quad (\text{II.8})$$

Où $n^{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

II.1.6.2. pseudo-potential de Hartwigzen-Geodcker Hutter :

Hartwigzen Geodecker Hutter ont introduit des petites modifications sur la forme analytique du pseudo-potential de Bachelet-Hamman-schluter. La propriété de conservation de la norme proposée par Bachelet et Schluter [5] est aussi utilisée dans leur construction [6]. La partie locale du pseudo-potential est donnée par :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4 \left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (\text{II.9})$$

Où erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c-à-d la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potential est donné par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{ij}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{II.10})$$

Où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, l est le moment angulaire et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont de la forme Gaussiens :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l+\frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.11})$$

Γ représente la fonction gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de leur pseudo-potentiel est qu'ils « fitent » leurs paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont elles même construites à partir de ces derniers.

II.2. Intégration sur la zone de Brillouin et point spéciaux :

Dans l'étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d'une fonction périodique de \vec{k} (vecteur d'onde) sur la zone de Brillouin (ZB). De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et à cause du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points k sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d'un ensemble ne réduit de points k dans la ZB est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la ZB. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large.

References Bibliographiques

- [1] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, *Mineral. Mag.* 62 (1998) 585.
- [2] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys : Condens. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [3] P. Kireev, *La physique des semi-conducteurs*, 2^e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [4] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64 (1992) 1045.
- [5] G. B. Bachelet, Hamman and M. L. Schluter, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [6] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3641.

Chapitre III

*Généralités sur le tellurure de
cadmium CdTe*

III. Introduction :

Dans ce chapitre nous faisons un rappel d'ordre général sur le semi-conducteur tellure de cadmium **CdTe** de la famille II-VI, qu'est le matériau de base de structure zinc-blende étudiée.

III.1. Tellure de cadmium **CdTe** :

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

III.1.1. Structures cristallines du **CdTe** :

Le semi-conducteur **CdTe** peut cristalliser dans deux structures différentes : la structure cubique est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression et la structure Würtzite [2].

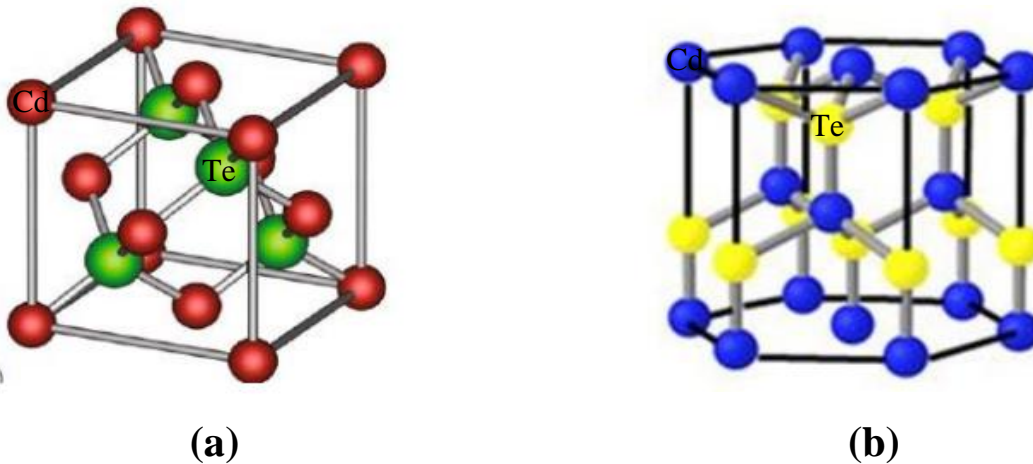


Figure.III.1 : Les structures cristallines des semi-conducteurs CdTe

(a) Structure zinc blende, (b) Structure würtzite.

III.1.1.1. La structure de type zinc blende :

Quelques semi-conducteurs binaires II-VI comme **CdTe** ont une structure Zinc-Blende. Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique faces centrée (CFC); les atomes de cadmium et les atomes de tellure forment deux sous- réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube les atomes du groupe II: $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du groupe VI: $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,1/4)$; $(3/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$. Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre type, placés aux sommets d'un tétraèdre. Cette structure est appelée de type

blende de zinc, référence à la cristallisation de ZnS. La différence du paramètre de maille entre **CdTe** ($a_0 = 6,481 \text{ \AA}$) [3].

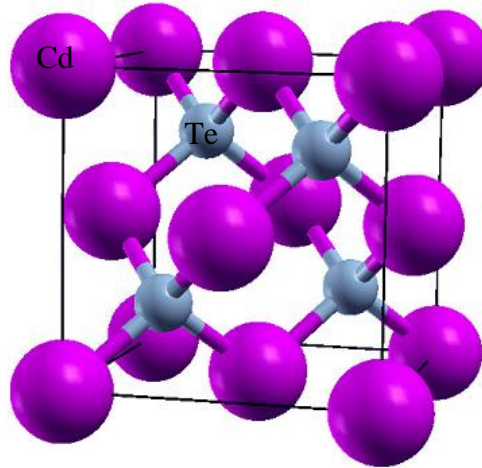


Figure. III.2 : Structure cristalline zinc blende.

III.1.1.2. La structure de type wurtzite :

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

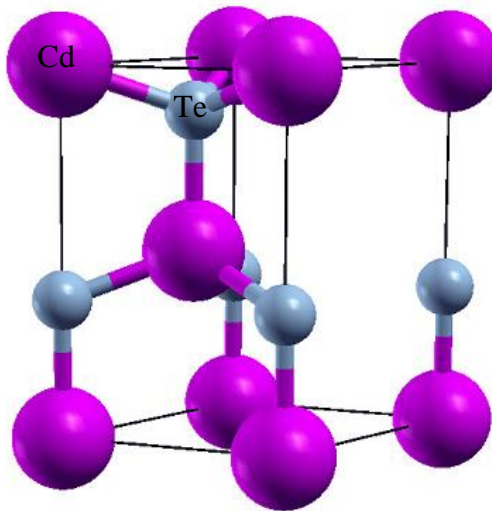


Figure. III.3 : Structure cristalline Würtzite.

III.1.2. La structure de bande :

Le matériau binaire **CdTe** est de semi-conducteur à bande interdite directe : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ sur la figure (III.4)).

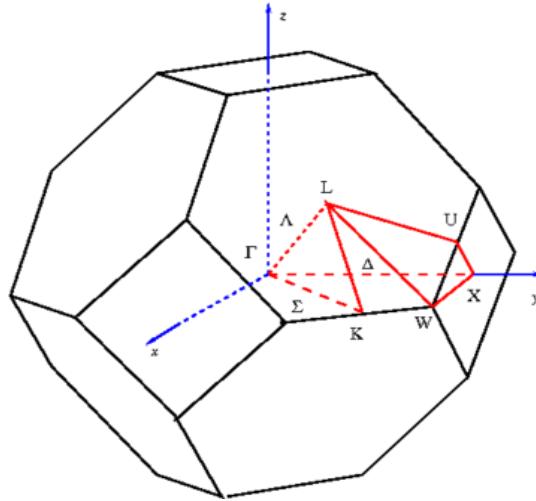


Figure.III.4 : Première zone de Brillouin d'un réseau blende de zinc.

On distingue les semi-conducteurs qui ont un "gap direct" comme **CdTe** et ceux qui ont un "gap indirect". Leur structure de bande est représentée schématiquement dans la figure (III.5).

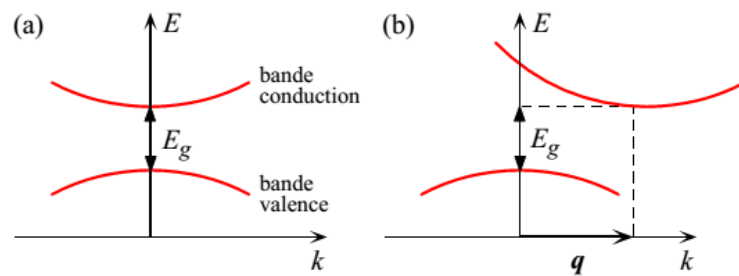


Figure.III.5 : Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).

Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k=0$) [3].

III.1.3. Propriétés mécaniques :

III.1.3.1. La stabilité mécanique :

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes [4] :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

(III.1)

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11} \quad (\text{III.2})$$

Ces critères sont satisfaits à la pression nulle étudiée, donc tous ces composés sont mécaniquement stables.

III.1.3.2. L'anisotropie :

Pour les systèmes cubiques, Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.3})$$

Pour un cristal isotropie, on a A=1 et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Si A<1 le cristal est plus rigide le long de la direction <100> du cube, alors que si A >1, il est plus rigide le long des axes <111>.

La connaissance des constants élastiques nous permet de calculer la compressibilité B, Les modules d'Young et de cisaillement E et G qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous [5,6] :

$$\beta = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.4})$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (\text{III.5})$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (\text{III.6})$$

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique qui est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionocité. La résistance au cisaillement représentée par G décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés.

Le module de Young (E), qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide,

Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usinage. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du composé. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1.75.

Références Bibliographiques

- [1] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykevich, Electronique des semi-conducteurs, Moscou, (1978).
- [2] K. Zanion, Semiconductors and Semimetals, R. K. Willardson and C. Beer, Academic Press.
- [3] S. Harouni, Memoire Presente Magister en physique, Universite Mentouri Constantine (2007).
- [4] Z. J. Wu, E.-J. Zhao, H-p. Xiang, X. F. Hao, X. J. Liu, J-Meng, phys. Rev. B (2007) 054115.
- [5] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).
- [6] R. Hill, Phys. Soc. London 65 (1952) 349.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats qu'on a obtenu et la discussion sur les propriétés structurales, électroniques ainsi que les propriétés élastiques de composée binaire CdTe en utilisant le code ABINIT.

IV. 1. Détails et techniques de travail :

Nos calculs ab initio ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et aussi la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [1,2] en utilisant le code ABINIT. Nous avons utilisé la méthode du pseudo-potentiel à norme conservée proposée par Troulier-Martins et les ondes planes. Pour l'énergie d'échange et de corrélation du gaz électronique homogène comme ajustée par Perdew et Wang, dans le cadre de l'approximation local de la densité (LDA), et l'approximation généralisé dégradant (GGA), dans la phase zinc-blende.

IV.2. Test de convergence :

Avant se lancer des calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certains paramètres tels que : l'énergie de coupure E_{cut} « Cutoff » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul.

IV.2.1. Convergence de E_{cut} et NK-point :

Dans le pratique, il faut toujours tester la convergence des résultats par rapport à l'énergie de coupure E_{cut} et par rapport à la grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin, appelée K-points. D'habitude, pour obtenir les bonnes valeurs de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} et le nombre de points k assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus précision, on varie l'énergie (E_{cut}) allant de 20 à 140 Ha, pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction l'énergie cut-off.

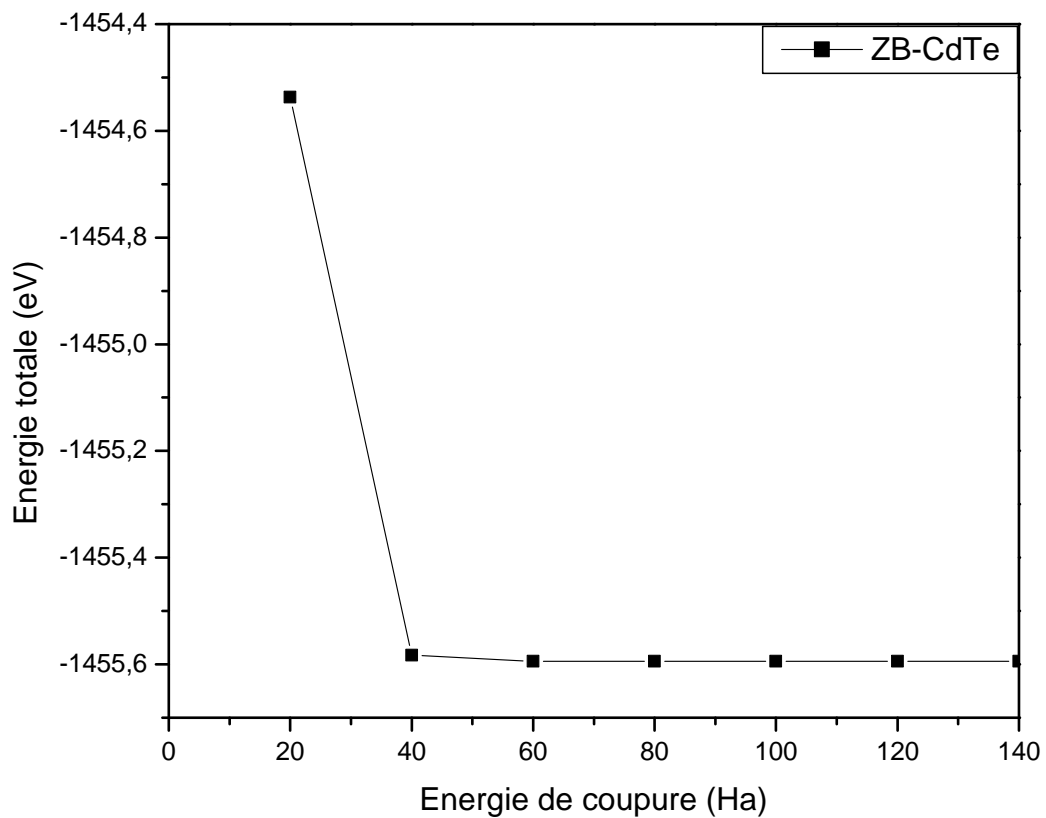


Figure. IV.1: La convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure calculée par LDA.

Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , Nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre de points K dans la première zone de Brillouin :

Les valeurs du nombre de points K (Ngkpt) sont variées de $(2 \times 2 \times 2)$ à $(14 \times 14 \times 14)$. Pour chacune de ces valeurs, nous calculons, ainsi l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction des valeurs du nombre des points K.

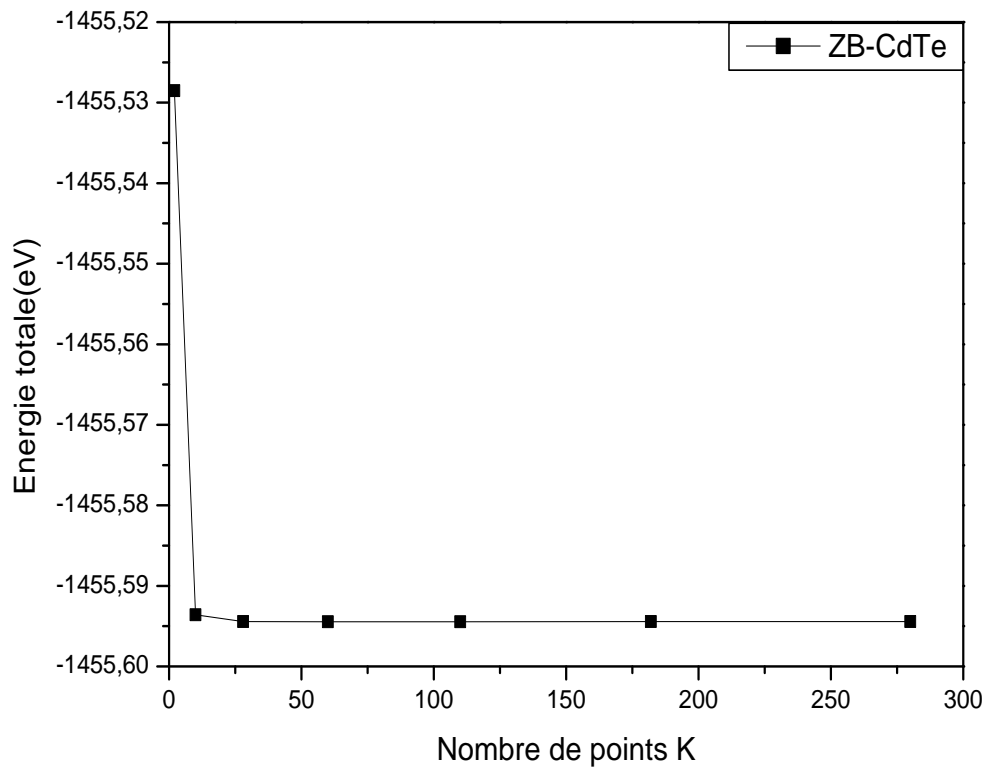


Figure. IV.2: La convergence de l'énergie totale en fonction des nombres de points K calculée par LDA.

Dans cette étude, on a choisi le critère de convergence de l'énergie totale égale à 10^{-6} eV. D'après les derniers résultats de calcul de l'énergie demande une énergie cinétique de coupure E_{cut} et un nombre de point K pour optimiser la structure et les résultats de convergence dans le tableau (IV.1) :

Tableau. IV.1: Les valeurs de convergence de $CdTe$ par les approximations LDA et GGA

L'approximation	E_{cut} (Ha)		$Ngkpt$	
	LDA	GGA	LDA	GGA
$CdTe$	60	60	(6×6×6)	(6×6×6)

IV.3. Propriétés Structurales :

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électronique, optiques.....).

Pour déterminé les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau α_0 , le module de compressibilité B_0 (Bulk modules) et sa dérivée par rapport à la pression P. Nous avons effectué à l'aide du code ABINIT un calcul self-consistent de l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille élémentaire. Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'états de Murnaghan [3] donnée par :

$$E_{tot}(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (IV.1)$$

Ou, V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive et E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre sont donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Le module de compression B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2} \quad (IV.2)$$

La dérivée du module de compressibilité :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (IV.3)$$

Après avoir fixé les paramètres d'optimisation α_0 , nous suivons la même procédure pour l'optimisation du volume et détermination des paramètres des maille : On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les calculs sont effectués en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

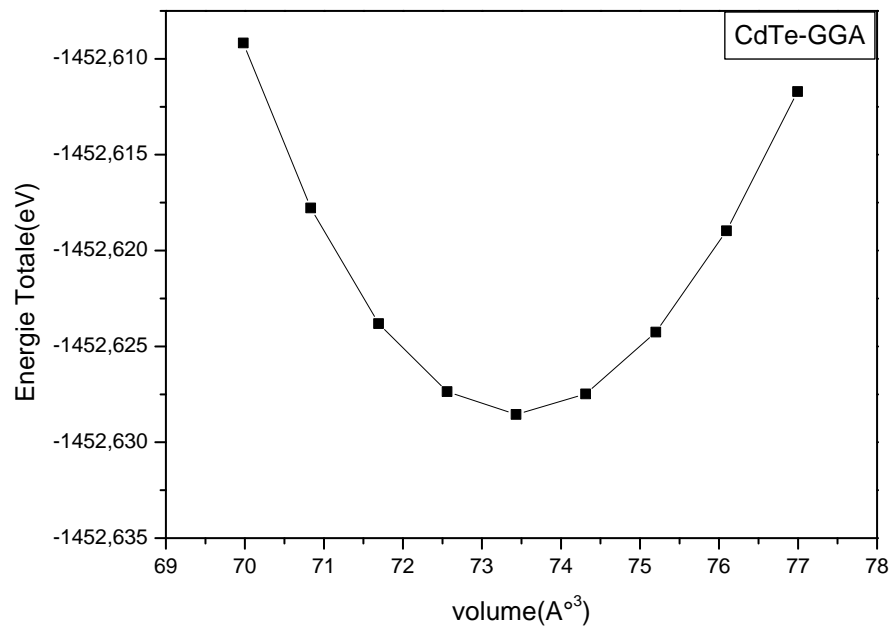
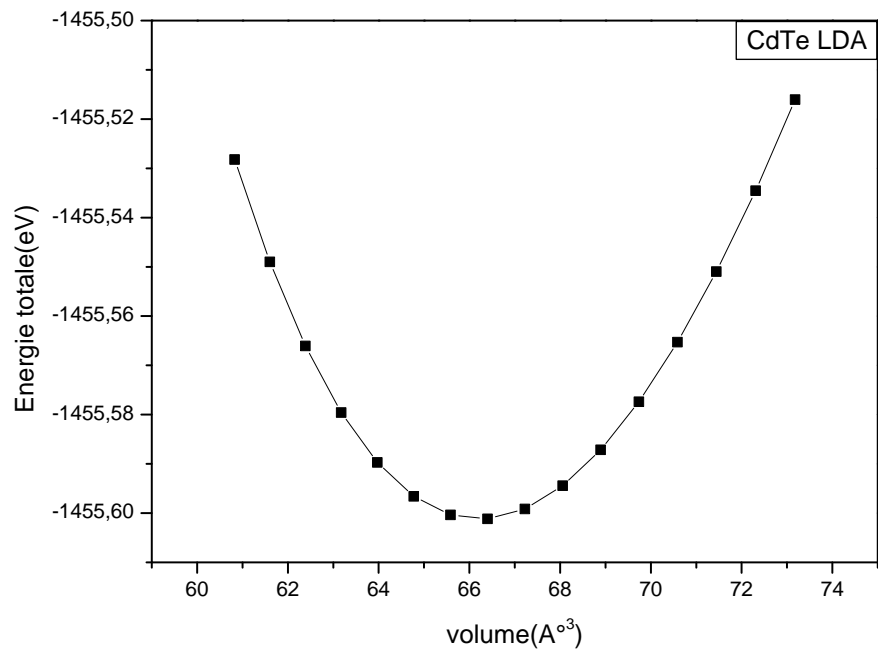


Figure. IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdTe dans les deux approximations : LDA et GGA.

On trouve que l'énergie minimale est :

- ✓ Pour l'approximation LDA: $E_0 = -1455.6012 \text{ eV}$
- ✓ Pour l'approximation GGA: $E_0 = -1452.6285 \text{ eV}$

Dans le tableau (IV.2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour le composé binaire *CdTe* dans la structure zinc-blende en utilisant deux approximations LDA et GGA. Nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales et à d'autres prédictions théoriques.

Tableau. IV.2: Le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à pression B_0' pour *CdTe*.

<i>CdTe</i>	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
Nos calculs LDA	6.422 ¹	45.253 ¹	4.793 ¹
Nos calculs GGA	6.648 ¹	34.442 ¹	4.792 ¹
Expériences	6.481 ² [4]	45.5 ² [6]	4.9 ² [9]
Autre calculs	6.626 ³ [5], 6.568 ³ [5], 6.422 ³ [5], 6.43 ³ [7], 6.631 ³ [8], 6.421 ³ [8]	48.94 ³ [7], 46.68 ³ [8]	

¹Nos calculs

²Expériences

³Autres calculs

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions :

Le paramètre de maille calculé par l'approximation LDA est en accord avec les résultats théoriques rapporté dans les références [5,7,8] et les données expérimentales[4], l'erreur relative ($\frac{\Delta a}{a}$) dans les deux cas, lorsqu'on utilise la LDA est 0.92% alors que pour la GGA est 2.51% pour le composé *CdTe*.

De même nos résultats pour le module de compressibilité pour le CdTe est de l'ordre de 45.253 (GPa) calculé par l'approximation LDA est en très bon accord avec des valeurs obtenus dans les références [7,8] et avec celles calculées expérimentales [6] avec une erreur relative (0.5 et 32.10) % pour (LDA) et (GGA) respectivement.

Pour la dérivée de module de compressibilité par rapport à pression B', on trouvé une petite différence entre nos résultats calculés par les approximations LDA et GGA. Ces résultats sont en bon accord avec l'expérimentale rapportés dans les références [9] avec une erreur relative inférieure à 3%.

IV.4. Propriétés électroniques :

IV.4.1. La structure de bandes :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde K . Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons étudié la structure de bandes de composée binaire **CdTe** dans la phase zinc-blende en utilisant les deux approximations LDA et GGA, avec les paramètres de maille optimisée obtenus dans les propriétés structurales.

Le gap d'énergie c'est la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Dans notre étude, nous trouvons que le maximum de la bande de valence, et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Donc, le semi-conducteur possède une transition directe (gap direct). Nos courbes sont montrées dans la figure (IV.4).

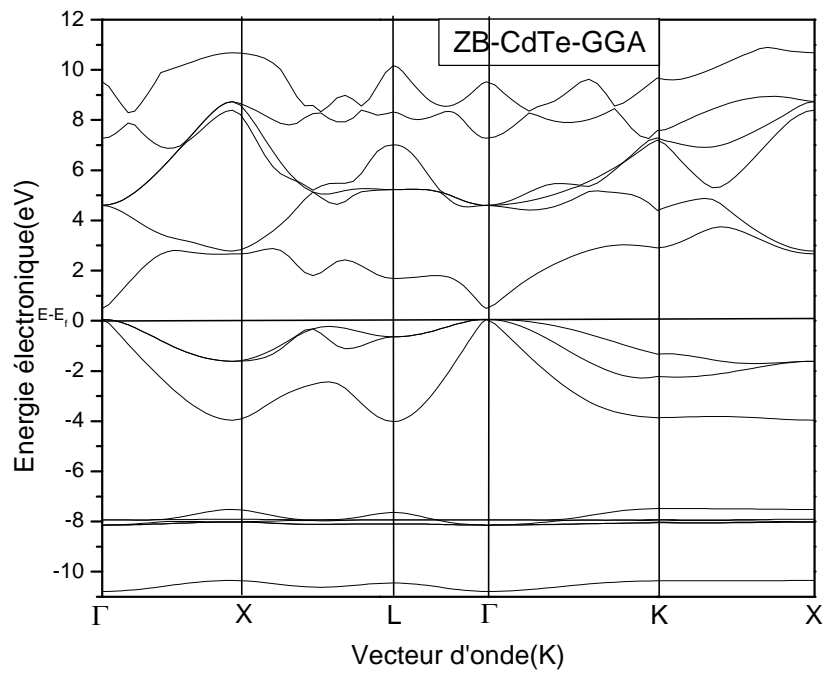
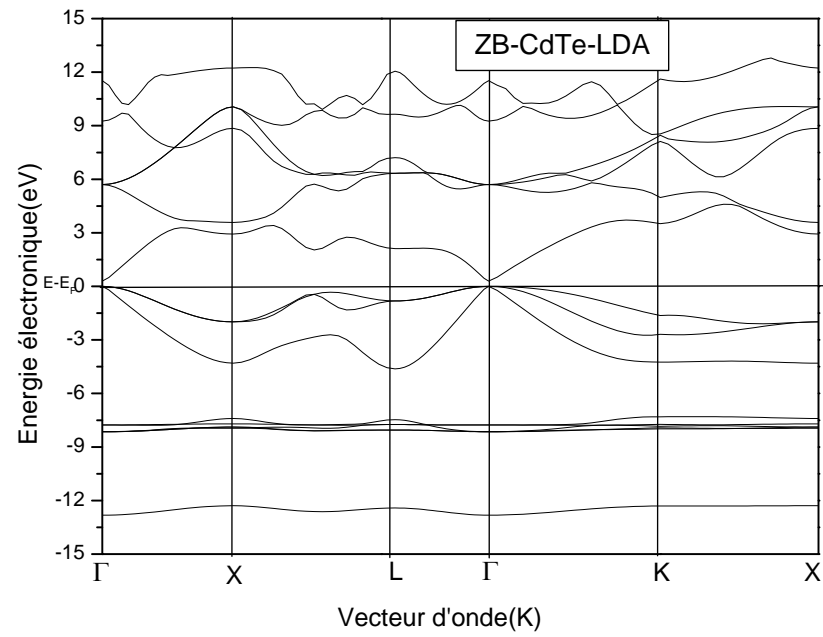


Figure. IV.4: La structure de bande du composé CdTe dans les deux approximations : LDA et GGA.

Nos résultats obtenus par LDA et GGA sont comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans le tableau (IV.3) :

Tableau. IV.3: Les gaps énergétiques $E_g(\Gamma-\Gamma)$, $E_g(\Gamma-X)$ et $E_g(\Gamma-L)$ de CdTe

Comparés avec d'autres calculs (toutes les gaps d'énergies sont en eV).

Composé (CdTe)	$E_g(\Gamma-\Gamma)$	$E_g(\Gamma-X)$	$E_g(\Gamma-L)$
Nos calculs LDA	0.470 ¹	2.352 ¹	1.549 ¹
Nos calculs GGA	0.430 ¹	2.287 ¹	1.631 ¹
Expériences	1.61 ² [10], 1.60 ² [11]		
Autre calculs	0.57 ³ [8],0.50 ³ [8],0.568 ³ [9], 0.5 ³ [12,13],0.566 ³ [14],0.583 ³ [15], 0.65 ³ [16]		

¹Nos calculs²Expériences³Autres calculs

Nos résultats sont comparés avec les données expérimentales et les résultats d'autres travaux théoriques disponibles en littérature. Les caractéristiques principales qu'on peut remarquer à partir de ces résultats :

Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs [12,13]. Ces valeurs de gap sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales [10,11]. Ceci est normal puisque la LDA et la GGA sous-estiment le gap d'énergie. Ceci ne doit pas être une surprise, le calcul des gaps déterminés par la DFT qui sont très souvent erronés comparés à ceux de l'expérimental.

IV.4.2. Densités d'état de CdTe:

Pour déterminer la nature de la structure électronique de bande, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de composée binaire CdTe dans la phase zinc-blende.

Pour les mêmes raisons que celles des structures de bandes, les figures (IV.5, IV.6), illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA et la GGA. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetée sur des orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d).

Dans les figure (IV.5, IV.6), sont présentées les différentes contributions à la densité d'états totale de composée binaire CdTe. Les contributions qualifiées de densités d'états partielles caractérisent l'apport à la densité d'états totale des différentes orbitales atomiques. Dans la bande de valence, au-dessous du niveau de Fermi, la structure qui suit est de largeur de 1.27 eV (LDA) est due principalement à l'hybridation des états Cd-s avec l'état de Te-s et largeur 1.24 eV (GGA) est contribué par Cd-s, Cd-d et Te-s. De plus, La deuxième est de largeur 1.63 eV (LDA) et 1.65 (GGA) est dominée essentiellement par les électrons de Cd-d avec de faible contribution des états Te-s et Te-p. La troisième structure qui suit est de largeur de 5.25 eV (LDA) et 5.17 eV (GGA) respectivement, et cette structure est dominée par Cd-s et la contribution de Te-p. Dans la bande de conduction, la dernière structure est de largeur 3.21 eV (LDA) et 3.14 eV (GGA) est dominée essentiellement par les électrons de Cd-s et de Te-p.

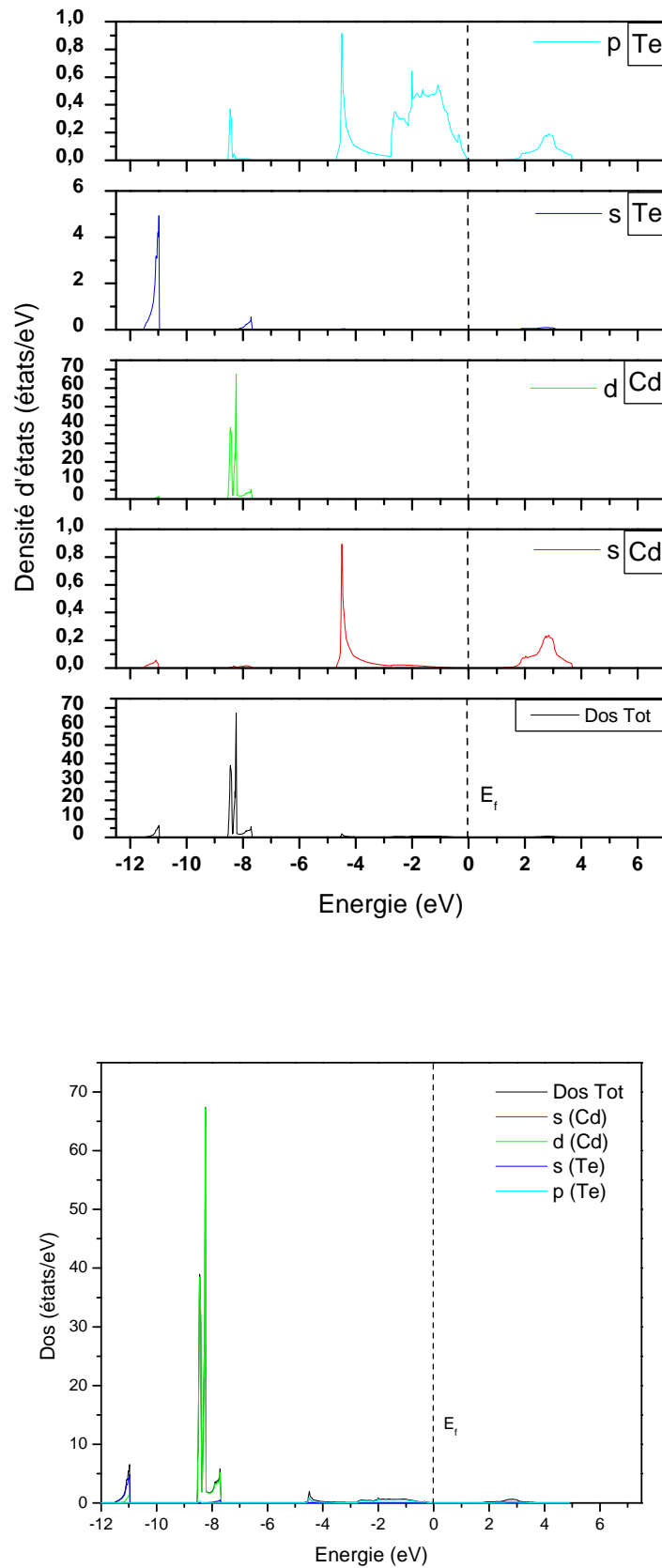


Figure. IV.5: La densité d'état totale et partielle du CdTe dans la structure zinc blende obtenue par la LDA.

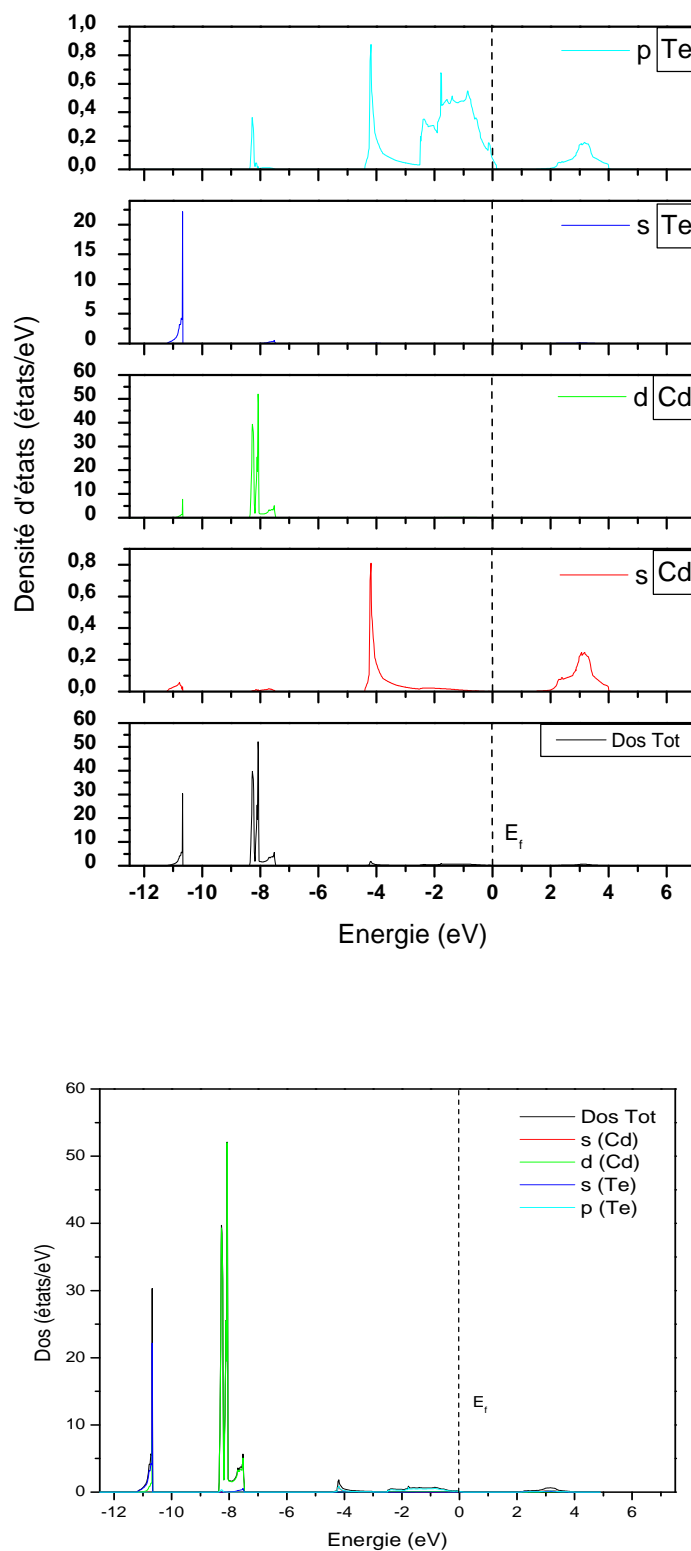


Figure. IV.6: La densité d'état totale et partielle du CdTe dans la structure zinc blende obtenue par la GGA.

IV.4.3. Masses effectives :

La masse effective est une notion utilisée en physique du solide pour l'étude du transport des électrons. Plutôt que de décrire des électrons de masse fixée évoluant dans un potentiel donné, on les décrit comme des électrons libres dont la masse effective varie. Cette masse effective peut-être positive ou négative, supérieure ou inférieure à la masse réelle de l'électron [17].

Du côté théorique, une masse efficace théorique s'avère en général être un tenseur avec neuf composants m_{ij} définies comme [18]:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{IV.4})$$

Où E est l'énergie du porteur et k_i sont les composants du vecteur d'onde k, dans le champ périodique du potentiel du semi-conducteur. Pour la structure cubique, zinc-blende dans notre cas, la masse effective devient un scalaire, elle peut être déduit de l'expression :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k} \quad (\text{IV.5})$$

Dans le cas des électrons de la première bande de conduction on a utilisé la formule Approximative pour la structure cubique :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{IV.6})$$

Il faut noter que dans nos calculs, nous avons utilisé l'approximation des bandes paraboliques. Connaissant le minimum (maximum) de la bande de conduction (valence) et les énergies $E(k)$ au voisinage de ce minimum (maximum), en suite nous ajustons la relation de dispersion $E(k)$ par une loi parabolique.

Les valeurs des masses effectives calculées par LDA et GGA en unité m_0 pour le composé CdTe, dans la phase zinc-blende, où m_0 est la masse de l'électron libre. Et nos résultats obtenus par LDA et GGA sont comparés avec des données expérimentales dans tableau (IV.4)

Tableau. IV.4: La masse effective du composé **CdTe** en utilisant les approximations LDA, GGA.

Composé (CdTe)	m_e^*/m_0	m_h^*/m_0
Nos calculs LDA	0,138 ¹	0,108 ¹
Nos calculs GGA	0,118 ¹	0,097 ¹
Autre calculs	0.1 ³ [19]	0.1 ³ [19]

¹Nos calculs

²Expériences

³Autres calculs

D'après nos calculs, nous avons trouvé que la masse effective de l'électron et de trou de la première bande de conduction et la première bande de valence respectivement du CdTe dans la phase zinc blende calculée par LDA sont légèrement supérieurs à celles calculées par GGA. On remarque que ces valeurs s'accordent bien avec celle rapportée de référence [19].

IV.5. Propriétés élastiques :

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées. Un milieu est dit élastique s'il ne subit que des déformations réversibles, en supprimant les forces responsables de ces déformations, le milieu retrouve sa forme initiale. L'objectif de ce travail est de présenter les éléments les moins classiques de la théorie élastique utilisée plus loin, en particulier il s'agira de déterminer les constantes élastiques et de présenter les critères de stabilité élastiques pour la structure zinc blende de composée binaire **CdTe**. L'importance de ces constantes provient qu'elles décrivent complètement les propriétés élastiques du cristal.

IV.5.1. La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) :

La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) est disponible actuellement sur le code ABINIT [20] cette méthode est utilisé pour déterminer les constantes élastiques du cristal et d'autre propriétés qu'on va les citer par la suite, le principe de la DFPT consiste à calculer les dérivées première et seconde de l'énergie totale par rapport

à la perturbation appliquée, de nombreux travaux théoriques avec des applications numériques sont publiés par Vanderbilt et Haman [21, 22, 23] sur la DFPT et ses applications.

IV. 5. 2. Constantes élastiques :

Il existe différentes méthodes de premier principe pour obtenir les constants élastiques, à partir de savoir les structures cristallines des matériaux. La plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [24] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulière pour obtenir les constants élastiques.

Récemment, Hamman et al. [25] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculée à l'aide de la théorie perturbative de la densité fonctionnelle (DFPT).

Les deux méthodes précédentes ont montré leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement.

Les constants élastiques calculées dans le présent travail sont obtenus par la méthode de Hamman implémentée dans le code ABINIT.

D'après la notation de Young et en raison de la symétrie, le tenseur de constantes élastiques de nos composés, a différents indépendants composantes. Trois composants (C_{11} offre une résistance à la compression unidirectionnelle, C_{12} est le module de dilatation lors de la compression, et C_{44} reflète la résistance à la déformation de cisaillement) pour la structure cubique (zinc blende).

Dans le tableau (IV.5), nous avons listé, les constantes élastiques (C_{ij}) de composé $CdTe$ dans la phase zinc blende, Toutes les valeurs des C_{ij} en GPa facteur d'anisotropie, module de cisaillement, le module de Young, module de compressibilité. En comparaison avec les résultats expérimentaux et d'autres calculs théoriques.

Tableau. IV.5. Les constantes élastiques C_{ij} , facteur d'anisotropie A , module de cisaillement G et le module de Young E pour la structure zinc blende de **CdTe**.

CdTe		Nos calculs	Autres calculs
Constant élastique (GPa)	C_{11}	57.383 ¹	53.51 ² [26] 57.30 ³ [27] 62.4 ³ [28],59.0 ³ [9]
	C_{12}	39.188 ¹	36.81 ² [26] 39.63 ³ [27] 27.0 ³ [28],41.8 ³ [9]
	C_{44}	21.312 ¹	19.94 ² [26] 19.04 ³ [27] 25.2 ³ [28],22.3 ³ [9]
Facteur d'anisotropie	$A = (2C_{44}/C_{11}-C_{12})$	2.343 ¹	
Module de cisaillement(GPa)	$G = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5.C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4.C_{44} + 3.(C_{11} - C_{12})} \right)$	15.897 ¹	15.2 ³ [9] 14.1 ³ [26]
Le module de Young(GPa)	$E = \frac{9BG}{3B + G}$	42.800 ¹	41.2 ³ [9] 38.2 ³ [26]
Module de compressibilité (GPa)	B	45.253 ¹	
	B/G	2.99 ¹	

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

On note que pour le composé binaire CdTe l'accord entre nos résultats et les données expérimentales rapportés dans la référence [26] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 10%. En termes de calculs théoriques nos résultats notamment pour les C_{11} et C_{12} sont en très bon accord avec ceux de Korozln et al [23], qui a utilisé la méthode de premiers principes avec de pseudo-potential combiné avec les ondes planes dans l'approche LDA.

Pour un système cubique, les critères de stabilité élastiques sont [29] :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

Nos résultats pour les constants élastiques répondent à tous ces critères indiquant ainsi que le composé binaire CdTe d'intérêt sont mécaniquement stable dans la structure zinc blende.

A partir des constants élastiques, nous obtenons le paramètre d'anisotropie (A) donné par l'expression suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV.8})$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. Selon nos résultats, l'anisotropie A de CdTe est supérieure à 1, donc le composé binaire CdTe pour la phase zinc blende est anisotrope.

Les valeurs calculées du module de cisaillement G, module de Young E pour le composé binaire CdTe sont en bon accord avec les valeurs théoriques rapportées par Shengtao et al [9] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 1% (voir le tableau IV.5).

Le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G, par conséquent les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

Pour déterminer si un matériau est fragile ou malléable, a proposé la relation empirique reliant le module de compressibilité B au module de cisaillement. Pour $B/G > 1.75$, le matériau est malléable, autrement, pour $B/G < 1.75$, le matériau est fragile. La valeur du rapport B/G de composé CdTe présente un rapport supérieur à 1.75, explique leur ductilité.

Références Bibliographiques

- [1] S. Baroni, P. Pavone, P. Gianozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Superlattices, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [2] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [3] F. D. Murnaghan, *N. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1994) 5390.
- [4] S. S. Patil, P.H. Pawar, *Journal of chemical, Biological and Physical Sciences.* Vol .2 (2012) 1472.
- [5] J. Heyd, J.E. Peralta. G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174101.
- [6] O. Madelung (Ed), *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology landoltBarnsteui*, New Series Group III, Vol-17, Springer- velag, Berlin, (1982).
- [7] E. Deligoz, K. Colakogln, Y. Gfici, *Physica.* B373 (2006) 124.
- [8] S. OUENDADJI, *Mémoire Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba*, (2010)
- [9] Lei. Guo, Shengtao. Zhang, Wenjiang. Feng, Ge. Hu, Wenpo. Li, *Journal of Alloys and compounds* 579 (2013) 583.
- [10] N.A. Noor, A. Shaukat, *Int. J. Mod. Phys.* B26 (2012) 1250168.
- [11] K.H. Hellwege, O. Madelung, *Landolt- Bornstein (Eds), Semiconductors Physics of Group IV elements and III-V Compounds*, in: *New Series, Group III, Vol.17, Pt. a*, Springer, Berlin, (1982); K.H. Hellwege, O. Mandolt-Bornstein (Eds), *Intrinsic Propriétés of Group IV Elements and III-V, II-VI, and I-VII. Compounds*, in: *New Series, Group III, vol.22, Pt. a*, Springer, Berlin, (1987).
- [12] D. Vogel, P. Kruger, Johannes, Pollmann, *Phys. Rev.* B54 (1996) 5494.
- [13] Z. Nourbakhsh, *Journal of Alloys and Componnds.* 505 (2010) 698.
- [14] A. E. Merad, M. B. Kanoun, G. Merad, J. Gibert, H. Aourad, *Materials Chemistry and Physics.* B92 (2005) 333.
- [15] M. Cadrona. N. E. Christensen, *phys. Rev. B* 35 (1987) 6182.
- [16] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J. M. Langlois, W.A. Goddard, *Phys.Rev. B* 53 (1996) 1377.
- [17] DILMI. S, *Mémoire Master, Etude des propriétés structurales et électronique de GaN*, Université de M'sila (2013).
- [18] M. Fanciulli, T. Lei, T. D. Moustakas, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 15144.
- [19] H. Mathieu, *physiques des semi-conducteurs et des composants électroniques*, (6eme édition), Masson (2009).

- [20] J. Nishizawa, K. Itoh, Y. Okuno, F. Sakurai, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 2210.
- [21] S. Nakamura, G. Fasol, *The blue laser diode*, Ed. Springer (1997).
- [22] R.M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press (2004).
- [23] N. E. Christensen, I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4397.
- [24] K. J. M. Wagner, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 7043.
- [25] Y. Cai et al. / *Solid State Communications* 141, (2007) 262.
- [26] H. J. Mckimim, D. G. Thomas, *J. Appl. phys.* 33(1962) 56.
- [27] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, *J. phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 175406.
- [28] L. Hannachi, N. Bouarissa, *physica. B* 404 (2009) 3650.
- [29] Z. J. Wu, E. J. Zhao, H-p. Xiang, X. F. Hao, X. J. Liu, J. Meng, *phys. Rev. B* 76 (2007) 054115.



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse on a étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques de tellure de cadmium (CdTe) de la structure zinc blende. Et pour arriver à concrétiser notre objectif, nous avons utilisé un calcul **Ab-initio** basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT combinée avec la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes et ont utilisé les deux approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA. Ainsi, nous avons utilisé la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT), cette méthode est utilisée pour déterminer les constants élastiques du cristal. Un sommaire de nos résultats est présenté comme suit :

Propriétés structurales :

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le paramètre de réseau a_0 calculé à l'équilibre est en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Les écarts attribués à l'utilisation de LDA sont à peine 0.92%, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression P sont trouvés en bon accord avec ceux calculés par l'expérience et d'autres travaux théoriques.

Propriétés électronique :

Notre calcul de les structures de bandes calculées pour tellure de cadmium utilisant les deux approximations montrent que le CdTe possède un gap direct au centre de la zone de Brillouin au point de haute symétrie Γ , tel que le gap fondamental de CdTe ($E_g = 0.470$ eV (LDA) et $E_g = 0.430$ eV (GGA)) est sous-estimé par rapport à la valeur expérimentale. Les origines des bandes de valences et des conductions de composé binaire a été étudiée et analysée en calculant la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) par les deux approximations LDA et GGA.

Propriétés élastiques :

Nous avons également calculé les modules d'élasticité C_{ij} , le module de compression B_0 , le module de Young et le module de cisaillement G à l'état d'équilibre. Pour mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les critères de stabilité généralisés pour ce composé. Nous avons trouvé que le CdTe est mécaniquement stable dans la phase zinc blende.

En plus, nous avons calculé le facteur d'anisotropie élastique dans la phase zinc blende. Nos résultats montrent que le facteur d'anisotropie est supérieur à 1, donc le composé binaire CdTe pour la phase zinc blende est anisotrope.

La comparaison de nos résultats avec les résultats théoriques et expérimentaux précédents montre, en générale, un bon accord ce qui confirme la fiabilité de notre méthode utilisée.

Résumé :

Dans ce mémoire, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la méthode des pseudo potentiels (PP) et des ondes planes (PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques. Ainsi, nous avons utilisé la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques de tellurure de cadmium CdTe dans la phase zinc blende. Nos résultats sont, d'une part, en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots clés : calcul Ab-initio, la méthode de pseudo-potentiel, composé binaire de type II-VI.

Abstract:

In this brief, we performed ab-initio study based on the pseudo potential (PP) and plane wave (PW) method under the formalism of the functional theory of density (DFT), using the approximation of the local density (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC) to study the structural and electronic properties. Thus, we used the density functional perturbation theory (DFPT) to study the elastic properties of cadmium telluride CdTe in sphalerite zinc phase. Our results are, first, in good agreement with the experimental and theoretical results available.

Key words: Ab-initio calculation, the method of pseudo-potential, binary compound of II-VI type.

ملخص

في هذا العمل أجرينا الدراسة باستخدام حساب المبدأ الأول ab-initio وتستند هذه الدراسة على طريقة الكمون الكاذب (PP) والموجات المستوية (PW)، والتي تركز على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج معمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC) بغية حساب الخواص البنيوية الإلكترونية. أيضا استعملنا نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT) لدراسة الخواص المرورية للمركب CdTe الذي يتبلور على الشكل زنك بلاند. النتائج التي توصلنا إليها هي من جهة على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: حساب ab-initio، طريقة الكمون الكاذب، مركب من نوع II-IV.