



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 : **Physique Appliquée : Physique des matériaux intelligents**

Par

Damma Amar

THEME

**L'effet de la pression sur les propriétés mécanique du
composé ZnTe**

Soutenu le : 04/06/2016

Devant le jury composé de :

- Bouarissa Nadir	Prof Univ. de M'sila	Président
-Saib Salima	MCA Univ. de M'sila	Rapporteur
-Daghfel Bahri	MCB Univ. de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2016

DEDICAC

Je dédie ce travail à :

- Mes très chers parents : ma mère et mon père,

Allah yahfadhoun

- Mes chers frères et soeurs

- Les mémoires de mon grand père et de ma grande mère que dieu le tout puissant les accueille en son vaste paradis INechallah...

Remercîments

Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.

Je tiens en premier à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers Mme. S. Saib Professeur à l'université de MSILA d'avoir proposé, dirigé et suivi ce travail.

Comme, j'exprime aussi ma gratitude à Mr. Nadir BOUARISSA professeur à l'université de M'sila pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Mes vifs remerciements vont également à Dr. DEGHFEL Bahri Maître de conférences à l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, particulièrement un grand merci à Mustapha pour son aide et ses idées pertinentes, Bachir pour son soutien et ses encouragements.

Mes remerciements à mes collègues et Amis: D.Lakhdar, A.lkaidi, R.CHITEUR, A.Zafi pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

Introduction générale	01
------------------------------	-----------

CHAPITRE I : DFT et méthode des pseudo-potentiels et ondes planes

I.1 Introduction	03
I.2 Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal	03
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer	05
I.4 Approximation de Hartree-Fock	06
I.5 Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité	07
I.5.1 La densité électronique	07
I.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	07
I.5.2.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn	08
I.5.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	09
I.5.3 Approximations	09
I.5.3.1 Approximation de la densité locale	10
I.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	10
I.6 Méthode de pseudopotentiel	12
1.6.1 principe	12
I.6.2 Théorème de Bloch	13
I.6.3 Une base d'ondes planes	14
I.6.4 Approximation du coeur gelé	14
I.6.5 Pseudisation des fonctions d'onde	15
Références	17

CHAPITRE II : Propriétés élastiques et mécaniques des solides cristallins

II.1- Introduction	18
II.2 Liaisons cristallines	18
II.3 Élasticité linéaire isotrope	19
II.4 Tenseurs	20
II.4.1 Tenseur des contraintes	21
II.4.2 Tenseur de déformation	22
II.5 Loi de comportement	24
II.5.1 Loi de Hooke	24
II.5.2 Matrice des constantes et des compliances élastiques	25

<u>II.6 Propriétés mécaniques</u>	<u>27</u>
<u>Références</u>	<u>29</u>

CHAPITRE III : résultats et discussions

<u>III.1 Propriétés structurales</u>	<u>30</u>
<u>III.1.1 Introduction</u>	<u>30</u>
<u>III.1.2 Structure de Bandes</u>	<u>34</u>
<u>III.2 Les propriétés élastiques du Zn Te</u>	<u>38</u>
<u>III.2.1 Introduction</u>	<u>38</u>
<u>III.2.2 Propriétés élastiques à pression nulle</u>	<u>40</u>
<u>III.2.2.1 Calcul des constants élastiques</u>	<u>40</u>
<u>III.2.2.2 Caractéristiques mécaniques</u>	<u>41</u>
<u>III.3.3 Effet de la pression</u>	<u>43</u>
<u>III.3.3.1 Effet de la pression sur les C_{ij}</u>	<u>43</u>
<u>III.3.3.2 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes</u>	<u>43</u>
<u>III.3.3.3 Critères de stabilité mécanique sous pression</u>	<u>45</u>
<u>III.3.3.4 Variation de l'anisotropie élastique</u>	<u>46</u>
<u>III.3.4 Les propriétés Piézoélectriques</u>	<u>47</u>
<u>III.3.4.1 les constantes piézoélectriques à pression nulle</u>	<u>47</u>
<u>III.3.4.2 La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression</u>	<u>48</u>
<u>Les références</u>	<u>50</u>
<u>Conclusion</u>	<u>52</u>

Listes des tableaux et figures

Résumé

Introduction générale

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes.

Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques.

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

En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constant diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération [1, 2], dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs et les transistors et les diodes laser pulsées.

Le tellurure de zinc (ZnTe) est parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI important en raison de son vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible et dans la région bleue du spectre. Ils sont aussi largement utilisés pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques

Le but de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, et élastiques de ZnTe à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des pseudo-potential dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce mémoire , nous sommes intéressés d'étudier les propriétés structurales, électroniques et élastiques du composé ZnTe dans la cadre de la fonctionnelle de la densité DFT(density Functional theory), en utilisant l'approximation de la densité local LDA(local denity approximation).

Après cette introduction, le mémoire s'organise autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente les fondement de la DFT: nous présentons aussi dans ce chapitre la théorie de la méthode des pseudo-potentiels et ondes, ces deux théorie sont ensuite combinées pour déterminer l'énergie totale du cristal. Le deuxième chapitre donne un aspect théorique sur les propriétés élastiques et mécaniques des cristaux solides.

Le troisième chapitre, traite la détermination les propriétés donne structurales électroniques et élastiques du composé étudié, et on expose aussi les propriétés élastiques sous l'effet de la pression dans la phase zinc blende , et finalement nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale.

Références

- [1] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.
- [2] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6701.

***CHAPITRE I: DFT ET METHODE DES
PSEUDO POTENTIELS ET ONDES
PLANES***

I.1. Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (*Density Functional Theory*) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par L'ewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1]. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bi- corps si l'on considère les problèmes de spin) pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans L'approximation de Born-Oppenheimer.

I.2 Equation de Schrödinger à un électron – Hamiltonien exact du cristal :

Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles 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 [2] 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 :

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

Où H est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (1.2)$$

Dans le cas d'un agrégat isolé, on écrit ce hamiltonien, en unités atomiques :

($\hbar^2 = e^2 = m^2 = 1$), comme suit :

$$-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\Delta_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (1.3)$$

i et j indices des électrons, A et B indices des noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i^2 \quad \text{est l'énergie cinétique des électrons,}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\Delta_A^2}{M_A} \quad \text{est l'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad \text{est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée. Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés

pourront en être déduites. La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter-électronique.

Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte. Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques.

L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitélaire", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [3] se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n=0$) et l'énergie coulombienne (V_{nn}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux.

L'hamiltonien ne contient alors que des contributions électroniques et noyaux suivantes:

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (1.5)$$

nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour H_{el} , de sorte à déterminer l'énergie E_{el} et la fonction d'onde Ψ_{el} propres au système :

$$H_{el} \psi = E_{el} \psi \tag{1.6}$$

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. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

I.4. Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques [4].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \psi_n(r_n). \tag{1.7}$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [5]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [6] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde poly-électronique ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin-orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\psi(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(X_1) & \dots & \psi_N(X_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(X_N) & \dots & \psi_N(X_N) \end{vmatrix} \tag{1.8}$$

Où

$$\psi_j(x) = \phi_j(r_j) \alpha_j(\zeta_j)$$

avec ζ_j la variable de spin ($\pm 1/2$) et les fonctions de spin sont orthonormées :

$$\int \alpha^*(\zeta_i) \alpha(\zeta_j) d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$$

I.5. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock [6] conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (Ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à $3N$ variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

I.5.1 La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Ces électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

I.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie **exacte** d'un système à plusieurs corps.

La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontré par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

I.5.2.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante [7]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique $\rho(r)$, L'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système poly électronique est:

$$\text{Avec} \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(r_i) \quad (1.9)$$

$$v_{ext}(r_i) = -\sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{R_{ki}} \quad (1.10)$$

$v_{ext}(r_i)$: Potentiel externe de l'électron i

$\rho(r)$: La densité électronique. Elle est égale à n, le nombre totale des électrons, lorsqu' 'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty \rho(r) dr = n \quad (1.11)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de

l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.12)$$

$$\text{On pose : } V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \quad (1.13)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.14)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (1.15)$$

Où $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tout les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

I.5.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental. Ce théorème se base sur le principe variationnel analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde, mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0 \quad (1.16)$$

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental

I.5.3 Approximations

Comme décrit plus haut, la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent :

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

I.5.3.1 Approximation de la densité locale

L'approche de la densité locale [8,9] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (1.17)$$

Avec $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}o}(\rho(r))$, où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}o}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (1.18)$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.19)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de Corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit :

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (1.20)$$

L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

I.5.3.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité

La *GGA (Generalized Gradient Approximation)* [10] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et

permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur-corrige parfois la LDA. [11,12] L'énergie d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int (\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\Delta\rho(\vec{r})|]) d^3\vec{r} \quad (1.21)$$

Où : $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\Delta\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Le Schéma représenté dans la figure (I.1) décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham, commençant par la description de la densité initiale $\rho(\vec{r})$ et déterminant par le calcul des propriétés désirées.

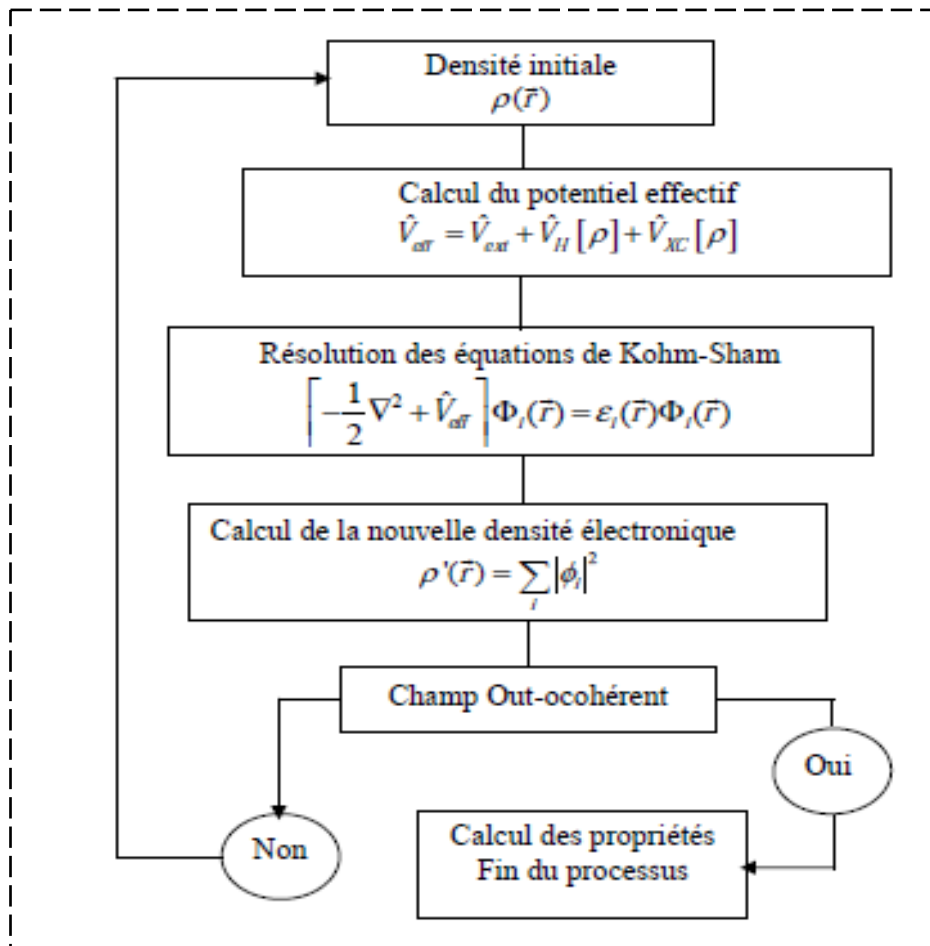


Figure I.1 Différent étapes de la résolution auto-cohérente des équations de kohn – sham

I.6 Méthode de pseudopotentiel

1.6.1 Principe

La méthode du pseudo- potentiel [13,14] est une technique de calcul très utilisée dans l'étude des structures de bandes. Cette méthode s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. La méthode de pseudo-potentiel fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du cœur seront supposés "gelés" et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique. Les coefficients utilisés dans la méthode O.P.W. pour assurer l'orthogonalité de l'onde plane aux états du cœur, peuvent être utilisés pour construire un potentiel orthogonal. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du coeur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou "pseudopotentiel". Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres (N.F.E.M) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger. [15,16]

Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquides, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structure des cristaux ...etc. Mais les techniques numériques deviennent assez compliquées quand 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.

I.6.2 Théorème de Bloch

La fonction d'onde a été proposée par Bloch en 1928. On dit que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une onde de Bloch, si sa spécificité réside dans le fait que son amplitude a la même périodicité du réseau [17].

On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui s'énonce : dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [18] :

$$\varphi_{n_B, k}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} \cdot u_{n_B, k}(\vec{r}) \quad (1.22)$$

Où $\varphi_{n_B, k}(\vec{r})$ est la fonction d'onde du système,

$k(\vec{r})$ un vecteur de l'espace réciproque du cristal,

$u_{n_B, k}(\vec{r})$ est une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin étudié associé à une bande n_B .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (*PZB*). Et chaque reproduction de la *PZB* est une zone de Brillouin. Pour déterminer φ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de

$$\text{Fourier : } u_{n_B, k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i \cdot \vec{g} \cdot \vec{r}}, \quad n_B = 1, \dots, N_e \quad (1.23)$$

Où : \vec{g} : représente un vecteur du réseau réciproque,

$C_{n_B, k}(\vec{g})$: représentent les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

D'où l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\varphi_{n_B, k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (1.24)$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle, d'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{k} appartenant à la *PZB*; d'autre part les vecteurs \vec{g} sont aussi en nombre infini.

I.6.3 Une base d'ondes planes

La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W pour *Orthogonalized Planes Waves*) fut mise au point par *Herring* en (1940) [19]. Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semi conducteurs, des isolants et des métaux.

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point \vec{k} peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i,k+g}$ pour les ondes planes de petite $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{g}|$ sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [20].

En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cutoff 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.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique :

Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.

Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale.

Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du coeur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudo potentiel.

I.6.4 Approximation du cœur gelé

La théorie du pseudo potentiel à été mise au point par *Herring* en 1940 [19], qui a montré que le cœur n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

Alors en physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est *l'approximation du cœur gelé* [21]. Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quelque soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

I.6.5 Pseudisation des fonctions d'onde

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.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (*figure (I.2)*). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [20].

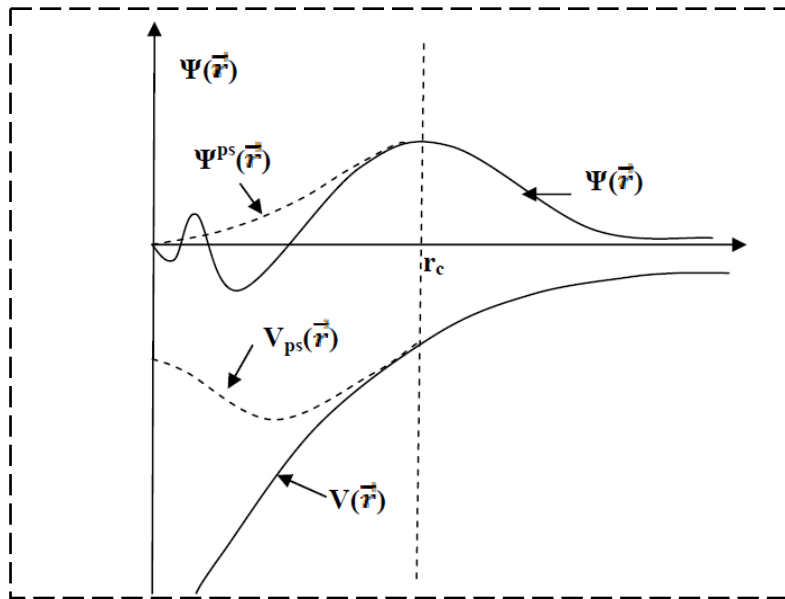


Figure I.2: Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [20].

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo-potential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [21]. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potential [20].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses [21].

Les références

- [1] L.H.Thomas,Pro. Combridge Philos. Soc. 23 (1927) 542.
- [2] W. Lovenberg, « Iron-Sulfur Proteins, Vol.II : Molecular Properties » (W. Lovenberg ed.). Academic press, New York - London, 1973b.
- [3] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys. 87 (1927) 457.
- [4] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24(1928) 89.
- [5] V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126.
- [6] J.L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRSEdition (1999).
- [7] Kohn. W. and Sham. L.J., Phys. Rev.140 (1965) 1133.
- [8] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Phys.Rev. **B 16** (1977) 5212.
- [9] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter .**4** (1992) 7451.
- [10]. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865
- [11]. G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohem, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 9829.
- [12]. A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **58** (1998) 11266
- [13]. J. Chelikowsky, and M. L Cohen, *Phys. Rev B.***14** (1976) 552
- [14]. I. V. Abarenkov, and V. Heine, *Phil. Mag.* **13** (1965) 529
- [15]. W. A. Harrisan, and S. Ciraci, *Phys. Rev B* **10** (1974) 1516.
- [16]. M. L. Cohen, and J. R. Chelikosky, In electronic structure and optical proprieties of *semiconducteurs*, (Springer series in solid state sciences ed Springer new-York 1988)
- [17]. H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composantes électroniques*, (Dunod, 2004)
- [18]. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [19]. C. Herring, *Phys. Rev.* **57** (1940) 1169
- [20] 5. M. C. Payne, M. P. Teter, D.C. Allan, and T.A. Arias, *Rev. Mod. Phys.* **64**(1992) 1045.
- [21]. Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport.* **9** (1989) 115.

***CHAPITRE II: PROPRIÉTÉS
ELASTIQUES DES SOLIDES
CRISTALLINS***

II.1 Introduction

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées [1].

La région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke.

II.2 Liaisons cristallines

La structure des éléments chimiques est obtenue en considérant les atomes comme des sphères que l'on dispose les unes à côté des autres de façon plus ou moins périodique. Maintenant, on peut se demander pourquoi de telles structures sont effectivement observées, c'est-à-dire quelles sont les forces de cohésion en jeu.

La mécanique quantique permet d'expliquer pourquoi les atomes ne peuvent être rapprochés indéfiniment les uns des autres. Il existe une force de répulsion due à l'interpénétration des nuages électroniques et au principe de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques identiques. En particulier, des couches complètes ne peuvent s'interpénétrer que si certains électrons se déplacent vers des états quantiques inoccupés, d'énergie plus élevée. L'énergie d'interpénétration dépend donc de la structure électronique, et en particulier de la distribution radiale des électrons autour du noyau.

Le calcul de cette énergie est possible, mais relativement complexe. D'un point de vue empirique, on représente souvent cette énergie par un potentiel de répulsion de la forme B/d^{12} , où B est une constante et d la distance entre deux atomes. On utilise également parfois une forme exponentielle $\lambda e^{-d/d_0}$, où λ est une constante, et d_0 est une mesure du rayon d'interaction entre les atomes.

Pour que les structures cristallines existent, il faut également qu'il existe une force d'attraction entre les atomes. Dans un solide, la distance moyenne d entre deux atomes s'établit à une valeur d_0 fonction de la nature des liaisons (figure II.1).

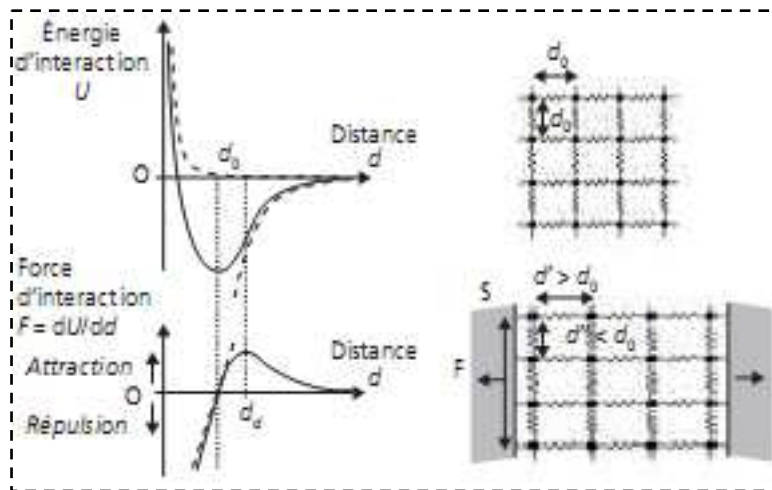


Figure II.1: Variations de l'énergie et de la force d'interaction en fonction de la distance interatomique d . De part et d'autre de la distance d'équilibre d_0 , la force de rappel est approximativement proportionnelle à l'écart $d - d_0$ [2].

II.3 Élasticité linéaire isotrope [2]

Pour de faibles déplacements, la force de rappel peut être considérée comme proportionnelle au déplacement ($d - d_0$). Les allongements (ou raccourcissements) relatifs ou déformations ε du solide, sont alors proportionnels à la densité surfacique de force, ou contrainte σ (figure II.1), ce que traduit la loi de Hooke :

$$\sigma = F/S = E (d - d_0) / d_0 = E \cdot \varepsilon$$

Où :

σ : est la contrainte

F: est la force exercée

et S: la surface d'un matériau solide.

Les contraintes s'expriment en MPa (ou N. mm⁻²) et les déformations ε étant sans dimensions, le coefficient E , appelé module d'élasticité à la traction ou module de Young du matériau, s'exprime en MPa. Simultanément à la déformation dans la direction d'application de la force, des déformations de signe opposé se produisent dans les directions orthogonales (figure II.2). Dans les axes de la figure II.2.a, les déformations élastiques peuvent toutes s'exprimer en fonction de la contrainte σ_x appliquée dans la direction X :

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta X}{X_0} = \frac{\sigma_x}{E} \text{ et } \varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} = \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} = -\frac{\nu}{E} \sigma_x \quad (1.25)$$

ν : sans dimension, est ici le coefficient de Poisson, autre constante caractéristique du comportement élastique du matériau.

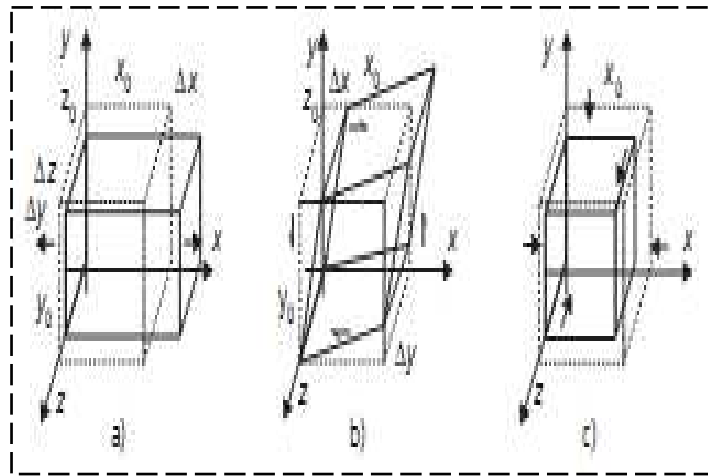


Figure II.2: Schéma de déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations. a) Contrainte de traction uniaxiale σ_x . b) Contrainte de cisailon τ_{xy} dans le plan xy. c) Pression hydrostatique p .

II.4 Tenseurs

Un tenseur est un opérateur liant dans un même repère deux grandeurs physiques (par exemple u et v dans la figure. II.3) en un même point d'un espace de dimension d . Ses composantes dans un repère donné ne dépendent que du \mathbf{M} [3].

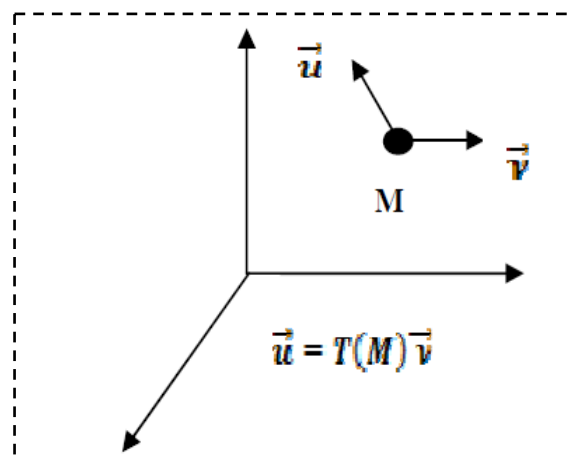


Figure II.3: Tenseur $T(M)$ liant deux grandeurs physiques (u et v) dans un repère donné

Le Rang d'un tenseur caractérise son nombre d'indices :

$T^{(0)}$ Tenseur de Rang 0 : Scalaire à d^0 , composante $T(M)$

$T^{(1)}$ Tenseur de Rang 1 : Vecteur à d^1 , composantes $T_i(M)$

$T^{(2)}$ Tenseur de Rang 2 : Matrice à d^2 , composantes $T_{ij}(M)$

$T^{(n)}$ Tenseur de Rang n : Matrice à d^n , composantes $T_{ij\dots n}(M)$.

II.4.1 Tenseur des contraintes

La notion de contrainte résulte de la considération des forces intérieures qui naissent dans un objet lorsqu'on le déforme. Une contrainte est une force divisée par une surface, est donc homogène à une pression et exprimée en Pascals. Le tenseur des contraintes noté σ , est une matrice 3×3 symétrique [4].

Les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte σ sont représentées sur la figure (II.4)

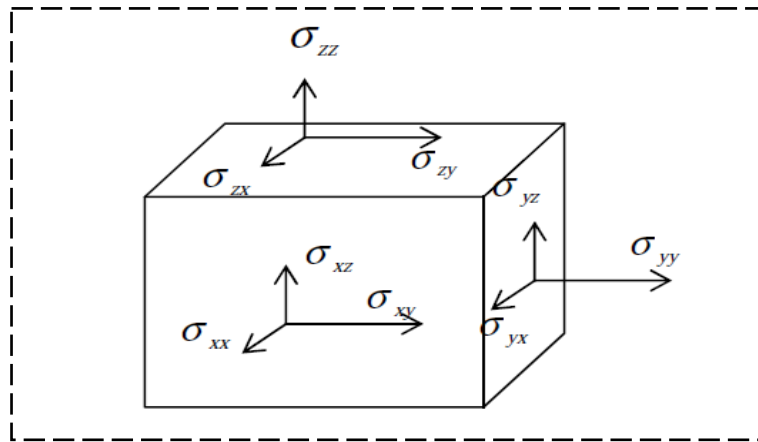


Figure II.4: Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [4].

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force.

Les composantes σ_{ii} sont appelées *contrainte normales*, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube (figure II.4). Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les *contraintes tangentielles* puisque elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont la dimension.

d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume. Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.26)$$

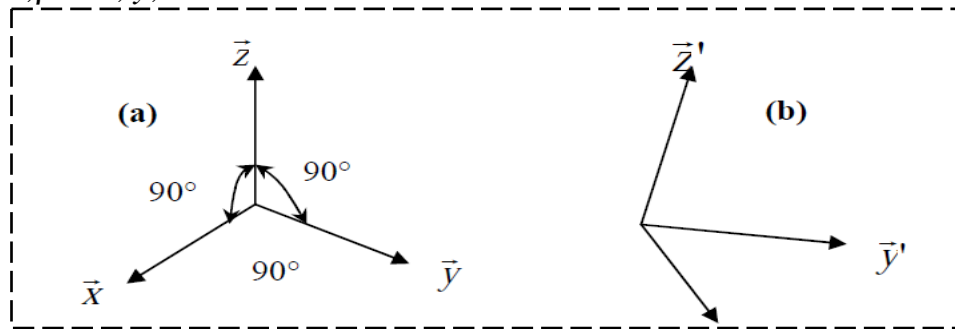
II.4.2 Tenseur de déformation

Sous l'action de forces appliquées, les corps solides se déforment [5]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet.

Pour représenter les déformations que subit un matériau sous l'action d'une contrainte supposons que trois vecteurs orthogonaux $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ de longueur unité soient liés au solide non déformés. Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes (figure II.5). Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonctions des anciens [5]:

$$\begin{aligned}\vec{X}' &= (1 + \varepsilon_{xx})\vec{X} + \varepsilon_{xy}\vec{y} + \varepsilon_{xz}\vec{z} \\ \vec{Y}' &= \varepsilon_{yx}\vec{X} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{y} + \varepsilon_{yz}\vec{z} \\ \vec{Z}' &= \varepsilon_{zx}\vec{X} + \varepsilon_{zy}\vec{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{z}\end{aligned}\quad (1.27)$$

Les $\varepsilon_{\alpha\beta}, \alpha, \beta \rightarrow x, y, z$ définissent la déformation



Si la déformation est uniforme [5], le point initialement en $\vec{r} = X\vec{X} + Y\vec{Y} + Z\vec{Z}$ occupera la position $\vec{r}' = X'\vec{X}' + Y'\vec{Y}' + Z'\vec{Z}'$

Le déplacement \vec{R} de la déformation est défini par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = X(\vec{X}' - \vec{X}) + Y(\vec{Y}' - \vec{Y}) + Z(\vec{Z}' - \vec{Z}) \quad (1.28)$$

Soit, d'après (1.28)

$$\vec{R} = (X\varepsilon_{xx} + Y\varepsilon_{yx} + Z\varepsilon_{zx})\vec{X} + (X\varepsilon_{xy} + Y\varepsilon_{yy} + Z\varepsilon_{zy})\vec{Y} + (X\varepsilon_{xz} + Y\varepsilon_{yz} + Z\varepsilon_{zz})\vec{Z} \quad (1.29)$$

Sous une forme plus général

$$\vec{R} = u(r)\vec{X} + v(r)\vec{Y} + w(r)\vec{Z} \quad (1.30)$$

A partir des équations (1.29) et (1.30), un développement de \vec{R} en série Taylor avec $\vec{R}(0) = \vec{0}$ donnera alors [5] :

$$X \varepsilon_{XX} \approx X \frac{\delta u}{\delta X} \quad (1.31-a)$$

$$y \varepsilon_{yX} \approx Y \frac{\delta u}{\delta y} \dots \text{etc.} \quad (1.31-b)$$

On définit [1] la déformation ε de la manière suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{du_i}{dX_j} + \frac{du_j}{dX_i} \right\} \quad (1.32)$$

Avec ($X_1 = X, X_2 = y, X_3 = Z$) et ($u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w$)

Donc :

$$\varepsilon_{XX} = \frac{\delta u}{\delta X}, \varepsilon_{yy} = \frac{\delta v}{\delta y}, \varepsilon_{zz} = \frac{\delta w}{\delta z} \quad (1.33)$$

$$\varepsilon_{YX} = \varepsilon_{Xy} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{du}{dy} + \frac{dv}{dX} \right\}, \varepsilon_{ZX} = \varepsilon_{XZ} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{du}{dz} + \frac{dw}{dX} \right\}, \varepsilon_{yZ} = \varepsilon_{Zy} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{dv}{dz} + \frac{dw}{dy} \right\}$$

Le tenseur des déformations : est un tenseur symétrique d'ordre 2 servant à décrire l'état de déformation local résultant de contraintes.

Les composantes sont notées ε_{ij} , avec :

- Les termes diagonaux ε_{ii} sont les allongements relatifs dans la direction i (selon l'axe X_i).
- Les autres termes ε_{ij} ($i \neq j$) sont les demi-variations de l'angle droit (en supposant un petit volume de matière cubique avant déformation).

Donc le tenseur de déformation s'écrit comme suit :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{XX} & \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{XZ} \\ \varepsilon_{XY} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{YZ} \\ \varepsilon_{XZ} & \varepsilon_{YZ} & \varepsilon_{ZZ} \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

Après la description des déformations, Nous verrons ensuite comment relier le tenseur des contraintes au tenseur de déformation par la loi de comportement.

II.5 Loi de comportement

Par convention, on s'intéresse à la contrainte en fonction de la déformation, $\sigma = f(\varepsilon)$, c'est-à-dire les efforts à exercer pour imposer une déformation donnée.

L'essai le plus courant est l'essai de traction simple, réalisé sur des pièces, faites dans le matériau que l'on souhaite tester.

Le dispositif utilisé pour l'essai va exercer une force de traction (contrôlée) de part et d'autre de l'éprouvette, dont la section (connue) permet de déduire σ aux bords. La dépendance entre déformation et contrainte n'est pas simple. En fait, on devine qu'elle dépend de nombreux paramètres, par exemple la température.

On y constate clairement sur cette figure deux comportements, pour de petites déformations, on observe une relation de proportionnalité entre déformations et contraintes, relation que nous préciserons plus tard. Le comportement du matériau ne dépend pas du temps et les déformations sont réversibles : lorsque l'on cesse d'exercer des efforts sur la pièce, elle reprend sa forme d'origine. Certains matériaux, cependant, conservent cette réversibilité mais avec une dépendance non linéaire entre déformations et contraintes. Le comportement devient ensuite *plastique* si l'on augmente la déformation jusqu'en un point donné appelé la limite élastique. Si on relâche la contrainte dans ce cas le matériau fera revenir dans une nouvelle *position d'équilibre*, différente de la première, mais selon une pente égale à celle de son comportement élastique.

II.5.1 Loi de Hooke

En 1678, *Robert Hooke* publie l'article «*De Potentiâ Restitutiva*», ou «*Of spring*». Il contient les résultats des expériences de Hooke sur les corps élastiques. C'est le premier article publié dans lequel les propriétés élastiques des matériaux sont discutées.

La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke, par la phrase en latin (expériences datant de 1675). Ce qui signifie « *telle extension, telle force* », ou bien en termes modernes « *l'allongement est proportionnel à la force* ». Hooke désirait obtenir une théorie des ressorts, en soumettant ces derniers à des forces croissantes successives. De sa loi deux aspects sont importants:

1. La linéarité.
2. L'élasticité.

Ces deux aspects ne sont pas identiques, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faibles forces. L'élasticité a une limite, qui est indépendante de

la notion de linéarité, Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire, donc proportionnelle et réversible.

II.5.2 Matrice des constantes et des compliances élastiques

La théorie macroscopique des propriétés élastiques des solides est décrite en détail dans la notation de tenseur par J. F. Nye [6, 7], d'après cette théorie, on trouve que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire. On définit ainsi un tenseur de rang 4, **C** de composantes C_{ijkl} où i, j, k et l varient de 1 à 3 tel que [8]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{1.35}$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4 C_{ijkl} se ramène généralement à une matrice $C_{\alpha\beta}$ 6x6 (*notation de Voigt* [7]) [8]:

Notion tensorielle	Xx	Yy	zz	YZ	xz	xy
Notion matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur σ_α tel que [8]:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{XX} & \sigma_{XY} & \sigma_{XZ} \\ \sigma_{XY} & \sigma_{yy} & \sigma_{YZ} \\ \sigma_{XZ} & \sigma_{YZ} & \sigma_{ZZ} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_\alpha = \begin{bmatrix} \sigma_{XX} = \sigma_1 \\ \sigma_{YY} = \sigma_2 \\ \sigma_{ZZ} = \sigma_3 \\ \sigma_{YZ} = \sigma_4 \\ \sigma_{XZ} = \sigma_5 \\ \sigma_{XY} = \sigma_6 \end{bmatrix} \quad \alpha = 1.2.....,6$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur ϵ_β tel que

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{XX} & \epsilon_{XY} & \epsilon_{XZ} \\ \epsilon_{XY} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{YZ} \\ \epsilon_{XZ} & \epsilon_{YZ} & \epsilon_{ZZ} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_\beta = \begin{bmatrix} \epsilon_{XX} = \epsilon_1 \\ \epsilon_{YY} = \epsilon_2 \\ \epsilon_{ZZ} = \epsilon_3 \\ \epsilon_{YZ} = \epsilon_4 \\ \epsilon_{XZ} = \epsilon_5 \\ \epsilon_{XY} = \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad \beta = 1.2.....,6$$

La loi de Hooke s'exprime alors [8]:

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (1.37)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6'6, possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6x6 éléments est symétrique) [8]. La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Dans les systèmes cubiques, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nuls : C_{11} , C_{12} et C_{44} . La matrice [C] s'écrit dans ce cas [8-11].

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}$$

La matrice des compliances élastiques [S] qui a la même forme de [C], est relié réciproquement à la matrice [C] par la relation de Hooke, elle s'écrit donc de cette forme [11]:

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix}$$

Les équations explicites pour les composantes S_{ij} en fonctions des termes C_{ij} sont données par [9-11]

$$\begin{aligned} S_{11} &= (C_{11} + C_{12}) / [(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})] \\ S_{12} &= (-C_{12}) / [(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})] = [-C_{12} / (C_{11} + C_{12})] S_{11} \\ S_{44} &= 1/C_{44} \end{aligned} \quad (1.38)$$

Le but de calcul des compliances élastiques S_{ij} est de les utiliser ensuite pour le calcul de certains paramètres mécaniques, tels que le module de Young et le coefficient de Poisson.

Il ya deux méthodes pour le calcul des constantes élastiques des solides cubiques zincs blende à partir des calculs de premier principe: Dans la première méthode, la technique de calcul du tenseur de contrainte - déformation est appliquée.

Les constantes élastiques sont déterminées en calculant le tenseur de contrainte pour des petites déformations, cette méthode est développée par Nielsen et Martins [12].

Les forces appliquées sur les atomes ont été dérivées à partir du théorème de Helmann Feinmann [13, 14]

II.6 Propriétés mécaniques

Le volume du corps ne pouvant diminuer que lorsqu'on augmente la pression, les variations du volume

V et de la pression P sont donc inversement proportionnelles. Par ailleurs, une compression sous une pression P permet de définir le module de compressibilité B (B est appelé aussi *Module de rigidité à la compression*), qui peut être s'exprimé comme suit [10] :

$$B = -V \frac{dP}{dV}$$

Où : V est le volume du corps à une pression appliquée P . Plus B augmente plus le matériau est peu compressible. Le module de compressibilité donc, mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe.

Pour le système cubique le module de rigidité B peut être exprimé comme une combinaison linéaire des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} donnée par [5, 9, 10]

$$B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \quad (1.39)$$

Le module de rigidité peut être calculé aussi par une deuxième méthode qu'est différente, de la 1^{ère}, il est calculé à partir du fit de l'équation d'état de Murnaghan comme on va le voir dans le chapitre III. L'évolution du module de rigidité pour certains semi conducteurs (Groupe : IV, III-V et II-VI) dans leurs phases cubiques en fonction de la distance interatomique.

Pour le système cubique le paramètre de déformation interne ξ peut être aussi exprimé comme une combinaison des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} qui donnée par [15, 16]

$$\xi = \frac{(C_{11} + 8C_{12})}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (1.40)$$

Pour le système cubique (solides monocristallins), le module de cisaillement G est aussi peut être exprimé comme une combinaison linéaire des constantes élastiques C_{11} et C_{12} [6, 9, 10]

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (1.41)$$

Mais généralement, cette formule ne donne pas de bons résultants pour des solides poly cristallins, d'où on passe à une autre formule, obtenue à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [17], qui donne mieux de résultants [18], et qui pourrait être rapproché par la moyenne arithmétique des deux limites bien connues pour des monocristaux selon Voigt [19] et Reuss [20]. Elle est donnée par l'expression suivante : [16, 18]

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R)$$

Ici, G_V est appelé module de Voigt [27], qu'est définie par : [10, 16, 18]

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (1.42)$$

Et, G_R est appelé module de Reuss [28], qu'est donné par [16, 18] :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad (1.43)$$

La compressibilité K est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. C'est une valeur très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels, elle est donc donnée par [4]

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right) \quad (1.44)$$

La variation de volume avec la pression étant le plus souvent négative, cette définition rend la compressibilité K positive. Cette définition est plus souvent insuffisante, car sous l'effet d'une compression les corps ont tendance à s'échauffer, et donc on définit une compressibilité isotherme pour un corps restant à température constante [6] (la lettre T en indice de la dérivée indiquant que la dérivée est prise à température constante).

$$K = -\frac{1}{V} (dV/dP)_T \quad (1.45)$$

Chapitre II Propriétés élastiques et mécaniques des solides cristallins

Par définition le facteur d'isotropie A , et les coefficients de Cauchy C_a , et de Born B_o de la structure zinc blende peuvent être exprimés en fonction des constantes élastiques C_{ij} .

Ils se donnent [9, 10]

$$A = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2C_4} \quad (1.46)$$

$$C_a = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2C_4} \quad (1.47)$$

$$B_0 = \frac{(C_{11} + C_{12})^2}{[4C_{11}(C_{11} - C_{44})]} \quad (1.48)$$

Les Références :

- [1]. V. Trinite, *Thèse de Doctorat en physique*, Ecole Polytechnique, France (2006)
- [2]. M. Dupeux, *Aide Mémoire, Science des matériaux*, (Dunod, Paris 2004)
- [3]. J. R. Barber, *Elasticity*, 2nd edition, (Kluwer Academic Publishers, New York, 2004)
- [4]. R. E. Newnham, *Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure*, (Oxford University Press, 2005).
- [5]. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition (John Wiley & Sons, New York, 2005)
- [6]. J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, (Clarendon, Oxford, 1972)
- [7]. J. F. Nye, *Physical Properties of Cristal*, (Oxford University Press, Oxford, 1957)
- [8]. N. Labгаа, *Thèse de Doctorat en physique du solide*, Université Ferhat Abbas-Sétif (2011)
- [9]. S. Adachi, *Physical properties of III-V semiconductor compounds* (John Wiley & Sons, New York, 1992)
- [10]. S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, (John Wiley & Sons, New York, 2005)
- [11]. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006)
- [12]. O. H. Nilssen, R. M. Martin, *Phy. Rev. B.* **32** (1985) 3792.
- [13]. H. Hellmann, *Einführung in die Quantemchemie*, (Deuticle, Leipzig, 1937)
- [14]. R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [15]. W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, (Dover, New York, 1989)
- [16]. L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, and Y. X. Dong, *Chinese. Phys. B.* 19(7), 076201 (2010)
- [17]. G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials* (North-Holland, Amsterdam, 1999)
- [18]. H. Zhao, A. Chang, and Y. Wang, *Physica B.* 404 (2009) 2192

[19]. W. Voight, *Lehrbuch Der Kristallphysik* (Johnson Reprint Corp, 1928)

[20]. A. Reuss and Z. Angew, *Math. Mech.* **9** (1929) 49



***CHAPITRE III: RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS***

III.1 Propriétés structurales

III.1.1 Introduction

Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II–VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électron - optiques et optoélectronique et de leurs applications à la réalisation récente de diodes lumière (LED a couleur verte basé sur ZnTe). Cela a motivé plusieurs théoriciens et expérimentateurs à faire l'étude sur ce composé, afin de déterminer leurs propriétés physiques (structurales électroniques, mécaniques, thermodynamiques...) et prévenir beaucoup de propriétés physiques fondamentales basées sur les calculs de l'Ab Initio [1,2].

Les semi-conducteurs II-VI se cristallisent dans la phase zinc blende et sont caractérisés par une bande interdite large et une isotropie optique importante. Ils sont considérés comme d'excellents candidats dans la technologie des dispositifs optiques, des mémoires optiques à haute densité, des conducteurs transparents, des dispositifs lasers solides, des photo-détecteurs, des cellules solaires, ...etc [1,2].

Nous avons utilisé dans ce travail les méthodes d'approximation telle que l'Approximation de La Densité Locale (*LDA*), en utilisant le code *Abinit*. Ce code permet ainsi de calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques. Son algorithme est basé sur la méthode de la DFT.

Nous avons traité les états Zn ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), et Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$) comme étant des états de cœur et les états Zn ($3d^{10} 4s^2$), et Te ($5s^2 5p^4$) comme étant des états de Valence.

La structure cristalline du tellurure de zinc (ZnTe) est une structure zinc-blende (Figure III.1). Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube. Le premier sous-réseau est occupé par les cations de la colonne II tandis que l'autre est occupé par les anions de la colonne VI.

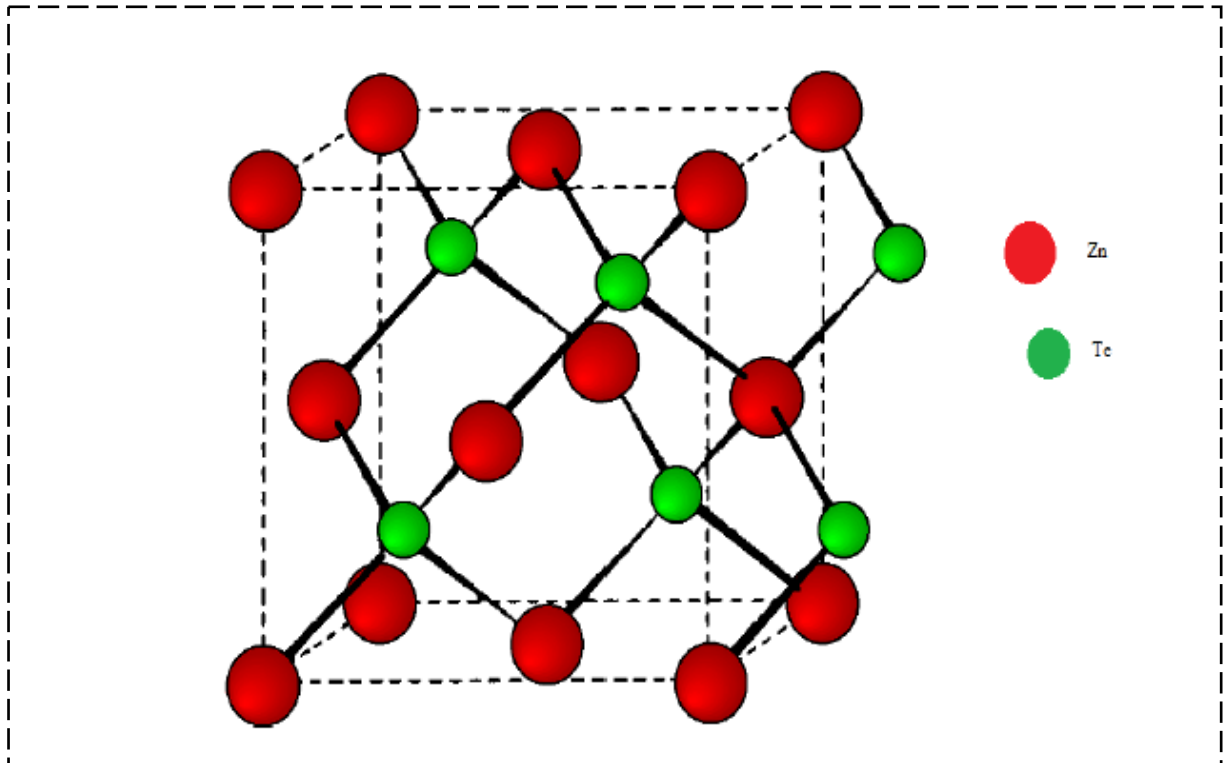


Figure III.1 : Structure zinc-blende ZnTe

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 (électroniques, optiques, thermodynamiques...).

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre

de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan [3] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{\beta_0 V}{\beta_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{\beta_0'}}{\beta_0' - 1} + 1 \right] - \frac{\beta_0 V_0}{\beta_0' - 1} \quad (1.1)$$

B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compressibilité B_0 est déterminé par l'équation :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (1.2)$$

La figure suivante (III-2) illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé binaire. Les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont rassemblés dans le tableau (III-1). Nous avons ainsi inclus dans le tableau les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

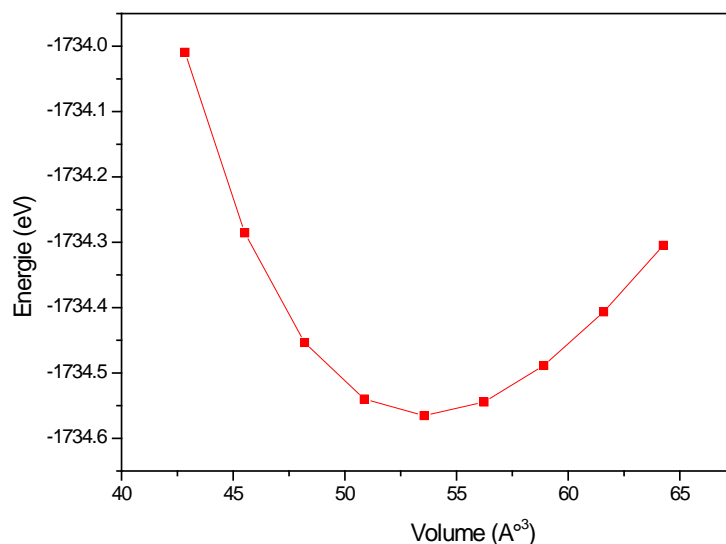


Figure III. 2 : l'énergie en fonction de volume de la maille élémentaire de ZnTe

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0
Nos Calculs	5.984	53.9922	4.4583	-1734.56462
Autres calculs	6.074[4], 6.07[5]LDA, 6.16[5]GGA, 6.054[6], 6.099[7]	51.59[7], 51.7[6], 43.95[8]LDA, 43.84[8]GGA	5.4647[10]	
Expérience	6.103[4]	50.9[9]	5.05[10]	

Tableau III.1. constante de réseau a , le facteur de compressibilité β_0 , et sa dérivée par rapport à la pression β_0' , l'énergie d'équilibre E_0 et les incertitudes pour le composant ZnTe.

ZnTe	$\frac{a_{exp} - a_0}{a_{exp}}$	$\frac{B_{exp} - B_0}{B_{exp}}$	$\frac{B'_{exp} - B'_0}{B'_{exp}}$
L'incertitude relative	1.94%	6.07%	11%

Tableau III.2. L'incertitude relative de la constante a , B_0 et B'_0

En comparant nos résultats de paramètre de maille calculé par l'approximation (*LDA*) avec la valeur expérimentale de la référence [4], on constate une sous-estimation légère avec une incertitude d'ordre 1.94%. Il est bien connu que la valeur du paramètre de maille obtenue par *LDA* est toujours plus petite que la valeur expérimentale.

Contrairement au paramètre de réseau, le module de compressibilité B_0 par rapport à celui de l'expérience est surestimé pour le composé binaire ZnTe, d'un pourcentage de 11%. On conclut que les valeurs des paramètres structuraux obtenus par l'approximation (*LDA*) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et avec les autres travaux théoriques.

Les petites différences entre nos valeurs calculées et les autres valeurs des différents auteurs cités précédemment, peut être expliquées par l'utilisation des différentes formes d'énergie d'échange et de corrélation, différentes formes de pseudo potentiel et aussi aux différents codes de calcul.

La dépendance du volume de la maille et de la pression hydrostatique de ce composé est représentée sur la figure III. 3, à partir de cette figure, on constate que le volume diminue d'une manière exponentielle avec l'augmentation de la pression hydrostatique elle suit l'équation empirique de Murnaghan

$$a(p) = a_0 \left[1 + P \frac{B'}{B_0} \right]^{-\frac{1}{3B'}} \quad (1.3)$$

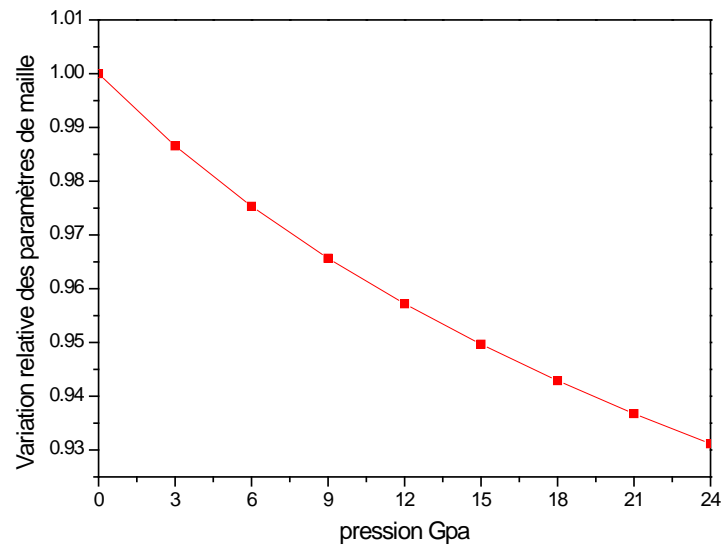


Figure III. 3 : variation relative de paramètre de la maille de ZnTe

III.1.2 Structure de Bandes

Un semi-conducteur peut se définir comme n'étant ni un métal, ni un isolant mais un matériau "intermédiaire". En effet, il est isolant à basse température mais il conduit le courant à plus forte température. La distinction relativement rigoureuse que l'on peut opérer entre métaux, isolants et semi-conducteurs se base sur la structure de bande des solides dont on parlera plus loin, c'est à dire sur la répartition des électrons sur les différents états d'énergie du matériau.

En physique du solide, dans l'hypothèse d'un cristal parfait et infini, on peut décrire les niveaux d'énergie par des états de Bloch rassemblés en bandes : c'est la théorie des bandes. Dans un solide ; les orbitales de chaque atome individuel sont au départ toutes dégénérées mais le fait de coupler les atomes entre eux entraîne l'hybridation de ces orbitales et simultanément la levée de la dégénérescence. Etant donné le très grand nombre d'atomes en présence, on obtient une structure énergétique où les états quantiques du système couplés sont répartis sur une large gamme énergétique tout en restant très proches les uns des autres. C'est ce continuum d'états de Bloch que l'on nomme une bande. On obtient autant de bandes que l'atome de départ a d'orbitales atomiques [11].

Le semi-conducteur que nous étudions dans ce manuscrit est à bande interdite directe, c'est à dire que les bandes de conduction et de valence présentent respectivement un minimum et un maximum d'énergie en centre de zone de Brillouin en $k = 0$. Cette propriété nous permet de coupler les photons à ces matériaux et donc faire de l'optique. Toujours parce que les transitions optiques se font verticalement en centre de la zone. ZnTe a un gap direct suivant le vecteur Γ de valeur $E_g = 1.19$ eV que l'on note E_G c'est le premier point critique ; et $\Gamma^v \rightarrow X^c$ et $\Gamma^v \rightarrow L^c$ parmi les autres points critiques qui représentent des transitions indirects suivant les directions X, L respectivement. WBV est la largeur de la bande de valence mesuré en eV. La comparaison de ces séparations avec celle obtenue théoriquement et expérimentalement est démontrée dans le Tableau III.3

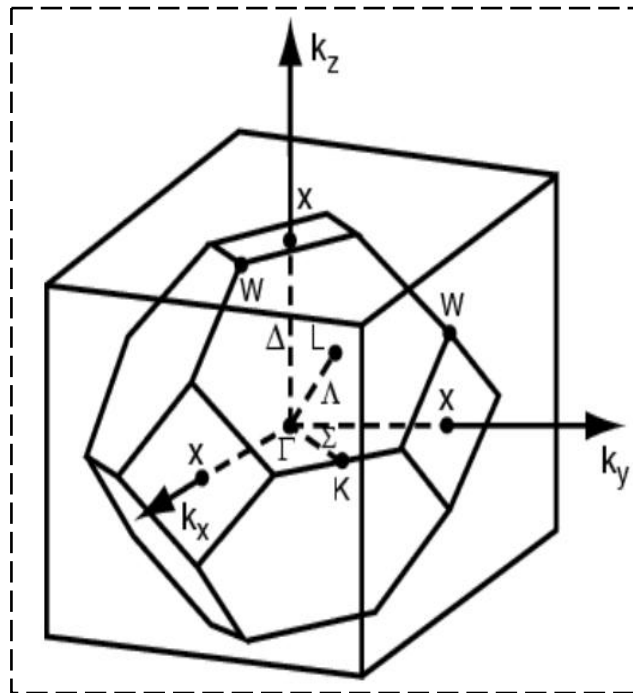


Figure III-4 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

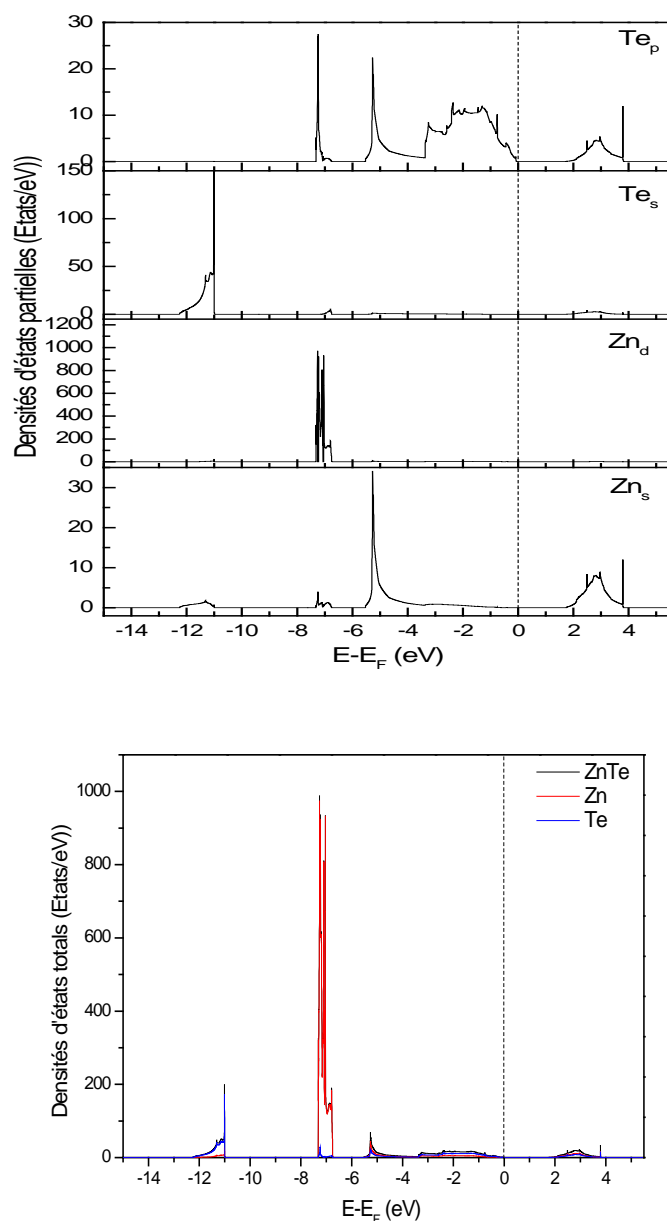


Figure. III.6 : Les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA pour le ZnTe

Les densités d'états totales (TDOS : total density of state) et partielles (PDOS: partiel density of state) obtenues par la LDA de ZnTe sont montrées sur la figure III.6. A partir de la densité d'états partielle (PDOS), il est possible d'identifier le caractère du moment angulaire des différentes parties. La région de la bande de valence du composé ZnTe, ainsi que des atomes constituant ces composés, est divisée en trois ensembles que nous appellerons bande faible, moyen, et haute énergie. 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, p et d.

En analysant les DOS partielles, Nous avons trouvé que la densité d'états totale (TDOS) de notre composé peut être divisée en deux parties séparées entre elles par le gap fondamental. On note que la bande de conduction (BC) est dominée par les états p des Te (5p) et l'orbitale 4s du cation Zn. D'après la figure III.6, nous pouvons distinguer, à partir du sommet de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons : VB3. La largeur 1.32 eV pour ZnTe respectivement, on note que cette structure est formée essentiellement d'orbitales s de l'anion (Te) avec une faible participation de caractère s du Zn. La région suivante 1.14 eV pour ZnTe, respectivement, dans cette structure, les électrons d du cation (Zn) contribuent majoritairement à la formation des bandes de valence. Les bandes de valence les plus hautes VB3 dérivées principalement de l'orbitale 5p de l'anion Te respectivement avec une faible contribution de caractère s du Zn.

III.2 Les propriétés élastiques du Zn Te

III.2.1 Introduction

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide, parce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [15].

L'élasticité des solides est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des déformations réversibles (retour à l'état initial).

La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelées des déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_j = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j, j = 1 \text{ à } 6 \quad (1.4)$$

C_{ij} Sont les modules élastiques (souvent appelés constantes élastiques)

σ_j Le tenseur de contraintes

ε_j Le tenseur de déformation d'ordre deux

Lorsque les déformations sont si élevées, la loi de Hooke ne sera plus satisfaite. Donc on peut dire que dans le domaine linéaire, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement, et l'angle est proportionnel au couple dans le cas d'une torsion.

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques. Ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. L'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques, la stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase.

Dans notre travail, nous allons étudier les constantes élastiques à pression ambiante, puis sous l'effet d'une pression hydrostatique pour le ZnTe, dans la phase zinc blende. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). La constante élastique C_{11} reflète la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans $\{100\}$ suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction $[010]$. La constante C_{12} n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques, comme exemple la constante de cisaillement tétragonal C' , qui présente la résistance à la déformation de cisaillement à travers le plan (110) au long de la direction $[1\bar{1}1]$, peut être estimée en combinant entre C_{12} et C_{11} via la relation [16]:

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (1.5)$$

Les calculs sont faits en utilisant le code Abinit basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et aussi la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [17, 18]. On a utilisé l'approximation de la densité locale LDA avec les formes de Ceperley-Alder [19].

Les constantes élastiques du tenseur C_{ij} ont été calculées à partir de deuxièmes dérivés de l'énergie totale par rapport à la déformation η [20, 21], qui sont obtenues à partir de deuxième dérivée de l'énergie par rapport aux déplacements comme suit:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \quad (1.6)$$

V_0 est le volume de la maille à une pression nulle.

Nous allons maintenant estimer et calculer numériquement les propriétés élastiques zinc blende

III.2.2 Propriétés élastiques à pression nulle

III.2.2.1 Calcul des constantes élastiques

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III.4)

Et pour faire une comparaison, nous avons rapporté les données expérimentales et théoriques disponibles éditées précédemment. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} à pression nulle sont regroupées dans le tableau III.4. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et ainsi les distances entre les atomes. Les constantes élastiques numériquement calculées sont avec un accord raisonnable avec les valeurs expérimentales rapportées dans la référence [22]. Les constantes élastiques obtenues par R. Khenata et A. Bouhemadou [23] (excepté C_{44}), ne sont pas en accord avec nos résultats, ni avec les valeurs expérimentales [19]. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différentes approximations utilisées.

C_{ij}	C_{11}	C_{12}	C_{44}
NOS CAL	78.63	43.72	35.61
Exp	71.7 [22].	40.7 [22].	31.2 [22].
Théo	82[23].	42[23].	55[23].
	73.9 [24].	41.7 [24].	34.5 [24].

Tableau III.4 : les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ZnTe à pression nulle.

III.2.2.2 Caractéristiques mécaniques

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [25, 26], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power séries) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [26].

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

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

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

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11}$$

Ces critères sont satisfaits à la pression nulle étudiée, donc le composé est mécaniquement stable.

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement C_{44} et C_s , C_s est la constante de cisaillement dans le cas isotrope, elle est donnée par la relation suivante :

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (1.7)$$

Pour les systèmes cubiques, Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [27]:

$$A = Z = \frac{C_{44}}{C_s} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (1.8)$$

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B , Les modules d'Young et de cisaillement E et G , ainsi que le coefficient de Poisson ν 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 :

$$\beta = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (1.9)$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (1.10)$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (1.11)$$

$$\vartheta = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \quad (1.12)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.5.

	B	G	E	ϑ	A	B/G
ZnTe	55.358	26.747		0.292	2.041	2.070
	45[28].	30 [28].	74[28].	0.23 [28].	-	1.50 [28].

Figure III.5. Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ϑ et rapport B/G

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'ionicité. 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, la valeur correspondante de à ZnTe est indiquée dans le tableau précédent.

Le coefficient de Poisson ϑ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement. Le coefficient de Poisson qui quand il est compris entre -1 et +0.5, le matériau est dit covalent à caractère ionique [29]. Ceci valide les résultats obtenus précédemment avec l'analyse des propriétés électroniques.

Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usinage [30]. 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. La valeur calculée de composé ZnTe présente un rapport supérieur à 1.75, ceci explique sa ductilité.

III.3.3 Effet de la pression

Dans cette partie, nous précisons l'évolution des modules d'élasticité sous l'effet d'une forte perturbation telle qu'une pression élevée. L'importance de ces modules tient au fait qu'ils décrivent complètement les propriétés élastiques des solides et qu'ils contrôlent les forces qui sont à l'origine des déformations.

III.3.3.1 Effet de la pression sur les C_{ij}

La variation des constantes élastiques en fonction de la pression est représentée dans la figure III.7. A partir de cette figure, on constate que les valeurs des constantes C_{ij} ainsi que la valeur de module B augmentent linéairement avec la pression, sauf pour la constante de cisaillement C_{44} et G qui reste pratiquement invariante

Le C_{44} possède la sensibilité la plus faible alors que C_{44} diminue lorsque la pression augmente à prédire une instabilité mécanique de ces matériaux à haute pression. Donc, on peut dire que lors de l'application d'une pression hydrostatique, le phase présente seulement des changements de volume et la compression n'influe pas sur sa forme.

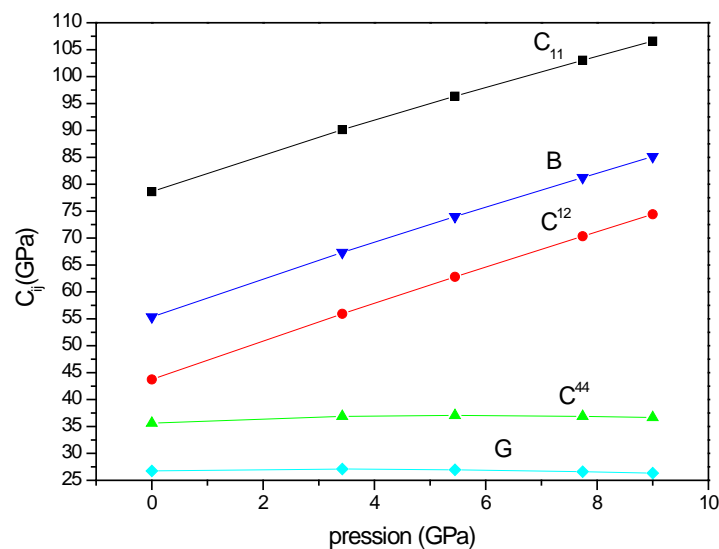
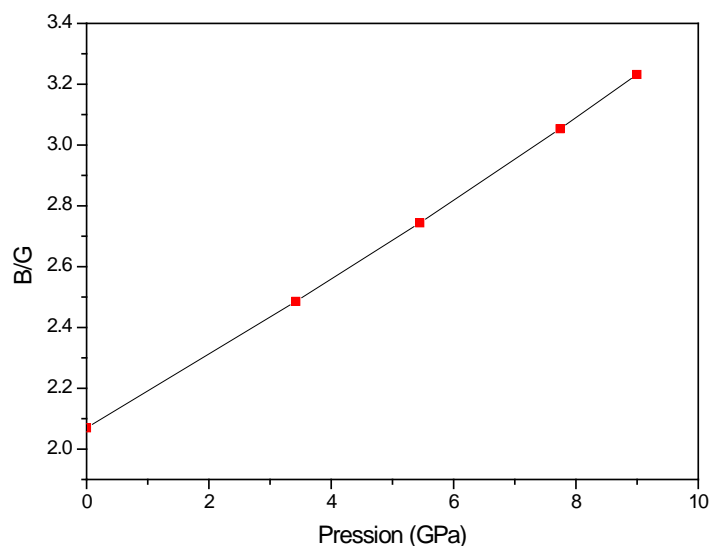


Figure III.7 La variation des constantes élastiques en fonction de la pression

III.3.3.2 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes

Nous calculons la variation des modules d'élasticité isotropes B et G en fonction de la pression hydrostatique.. le module de compressibilité B est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G . Par conséquent, le matériau étudié est plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

La variation du rapport B/G avec la pression pour le matériau étudié schématisée sur la figure III.8. on constate une augmentation quasi-linéaire de B/G avec la pression. Les valeurs de B/ G deviennent supérieures à la valeur limite de Pugh (B/ G = 1.75) qui distingue entre les matériaux fragiles et les matériaux malléables.



III.8. La variation du rapport B/G avec la pression pour ZnTe

$$C_{\alpha\beta} = (C_{\alpha\beta})_{P=0} + \frac{dC_{\alpha\beta}}{dP} P$$

Cette équation a permis de déterminer les dérivés de première pression de C_{ij} pour le matériau sous charge. Nos résultats sont regroupés au tableau III.6.

Coefficients De pression	dC_{11}/dP	dC_{12}/dP	dC_{13}/dP	dC_{33}/dP	dC_{44}/dP	dB/dP	dG/dP
Nos cal	3.101	3.407	-	-	0.111	3,305	-0,048
Exp	-	-			0.45[32].	-	-
Théo	3.83[31].	4.89[31].			2.92[31].	-	-

Tableau III.6 Les coefficients linéaires de pression des constantes élastiques calculés Pour le composé ZnTe.

III.3.3.3 Critères de stabilité mécanique sous pression

La stabilité mécanique de la structure cubique sous l'effet de la pression pour un tel système nécessite que ses trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} réalisent les conditions de stabilité suivantes [33, 34] :

$$M_1 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0$$

$$M_2 = C_{44} - P > 0$$

$$M_3 = (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0$$

La figure III.9 représente la dépendance en pression des critères de stabilité généralisés M_i , obtenus pour ZnTe. Il apparaît que les critères M_3 et M_2 présentent un intérêt particulier comparé à M_1 . Par conséquent, il est possible qu'à des pressions plus élevées, M_2 et M_3 peuvent devenir négatifs, ce qui indique ainsi une possibilité d'instabilité mécanique à haute pression. Le critère M_3 devient nul pour une pression critique P_c 15.21GPa pour le semi-conducteur ZnTe. Ce résultat confirme que les critères généralisés sont mieux adaptés pour juger l'instabilité de la structure zinc blende, observée pour le semi-conducteur étudié. Au-delà de pression relevée précédemment, les critères de stabilité ne sont plus satisfaits. Ceci indique que les liaisons interatomiques sont brisées et qu'elles donnent naissance à un nouvel arrangement atomique du système.

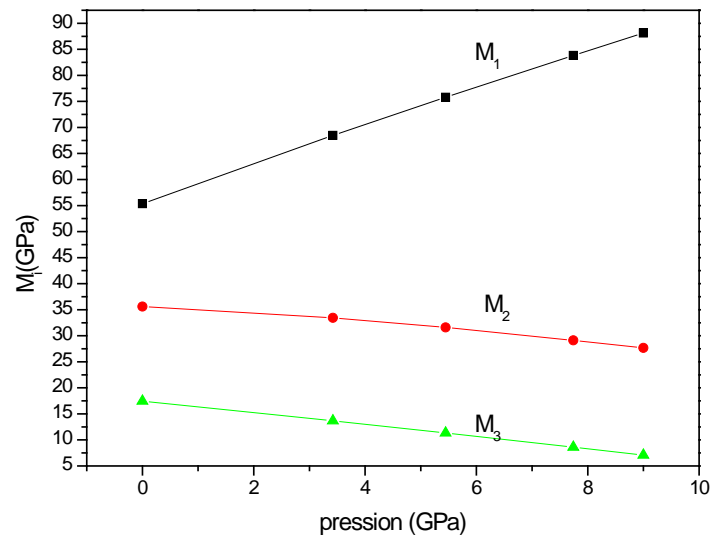


Figure III.9 Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique

III.3.3.4 Variation de l'anisotropie élastique

Pour étudier l'effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie élastique de la composé ZnTe, nous avons calculé la variation du coefficient d'anisotropie A (le rapport de Zener) qui dépend de C_{44} et C_s en fonction de la pression. Le comportement de A sous pression pour ce composé dans la phase zinc blende est illustré sur la figure III.10. L'augmentation de la pression appliquée provoque la croissance de la valeur du coefficient A , indiquant ainsi que la pression peut induire une augmentation de l'anisotropie dans le système étudié.

Puisque le facteur d'anisotropie A est toujours supérieur à 1 dans la gamme de pression d'étude, les directions $\langle 111 \rangle$ sont les plus dures dans la phase zinc blende

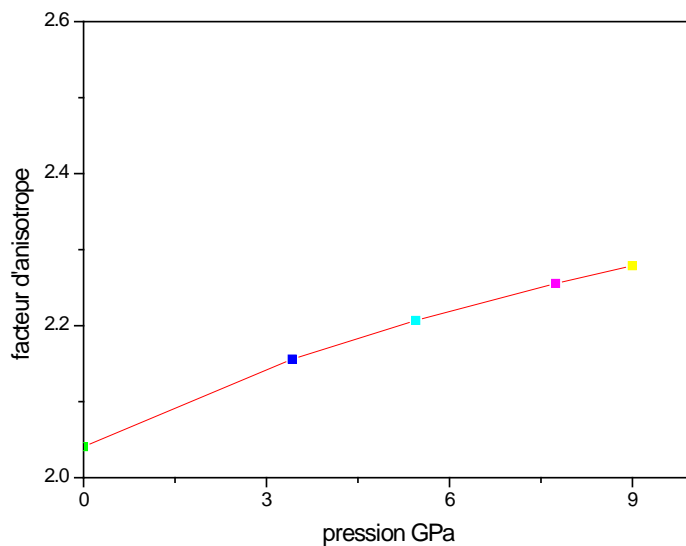


Figure III.10 Evolution des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression

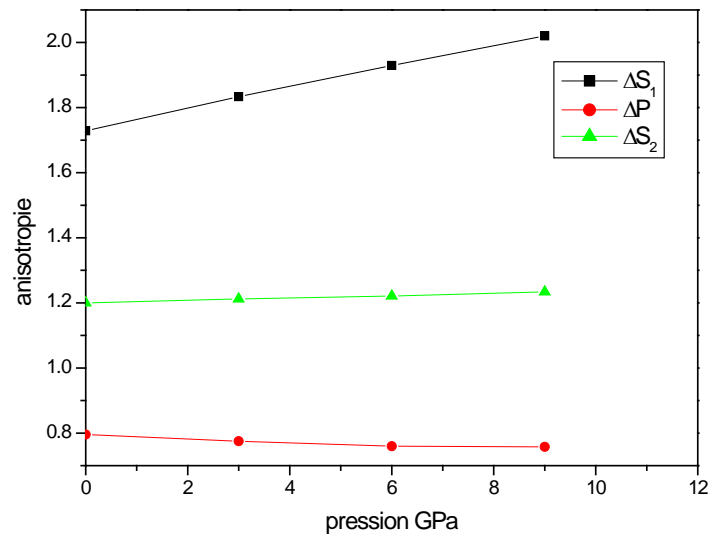


Figure III.11 Evolution des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression

III.3.4 Les propriétés Piézoélectriques

La découverte expérimentale de la piézo-électricité date de 1880. Ce sont les frères Pierre et Jacques Curie qui ont été les premiers à observer que : "certains cristaux, lorsqu'ils sont soumis à une pression, dans des directions particulières, voient apparaître des charges positives et négatives sur certaines portions de leur surface. Ces charges sont proportionnelles à la pression et disparaissent quand la pression cesse". La piézo-électricité est donc un phénomène réversible.

Actuellement l'introduction de la piézo-électricité dans les hétéro structures de semi-conducteurs donne des espoirs très intéressants pour le développement des modulateurs optiques et pour le traitement optique de l'information [35].

III.3.4.1 les constantes piézoélectriques à pression nulle

La piézo-électricité est représentée par un tenseur de trois rangs, e_{ijk} qui relie la déformation ε et la polarisation P dans un cristal :

$$P_i = e_{ijk} \varepsilon_{jk} \quad (1.13)$$

En utilisant les notations matricielles, on a la relation:

$$P_i = \sum e_{ij} \varepsilon_j \quad (1.14)$$

Les composantes piézoélectriques du tenseur e_{ij} ont été calculées à partir des deuxièmes dérivés de l'énergie totale par rapport à la déformation η et le champ électrique ζ , qui sont obtenus à partir de la théorie des perturbations comme suit:

$$e_{ij} = \frac{\partial^2 E}{V_0 \partial \zeta_j \partial n_i} \quad (1.15)$$

Les propriétés de symétrie du cristal jouent un rôle important dans la détermination des 18 composants de la représentation matricielle du tenseur. Les différentes symétries possibles sont traitées de manière exhaustive dans la référence [36]. Pour les cristaux cubiques de structure zinc blende, $e_{14} = e_{25} = e_{36}$ et tous les autres termes sont nuls. Nos résultats pour cette constante de la composés ZnTe est indiqué dans le tableau III.7. Jusqu'ici, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour e_{14} pour ZnTe dans la structure zinc blende. Cependant, par rapport aux autres valeurs théoriques éditées, nos résultats sont conformes raisonnablement bien à ceux rapportés dans les références [37].

e_{ij}	e_{14}
Nos Cal	0.588
Exp	-
Théo	0.43[37]

Tableau III.7 Les constantes piézoélectriques de ZnTe

III.3.4.2 La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression

La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression est représentée graphiquement sur la figure III.8. Notons que pour la phase zinc blende, lorsque la pression augmente, la constante piézoélectrique e_{14} augmente. En général les constantes piézoélectriques en fonction de la pression présentent une variation quadratique sous la forme suivante : $(e_{ij} = (e_{ij})_0 + \alpha P + \beta P^2)$

$\alpha = de_{ij}/dp$ est le coefficient de pression linéaire.

$\beta = d^2e_{ij}/dp^2$ est le coefficient de pression quadratique.

ZnTe	$\alpha (C \cdot m^{-2} \cdot GPa^{-1})$	0,023
	$\beta (C \cdot m^{-2} \cdot GPa^{-2})$	-0,001

Tableau III.8 Les coefficients de pression des constantes piézoélectriques

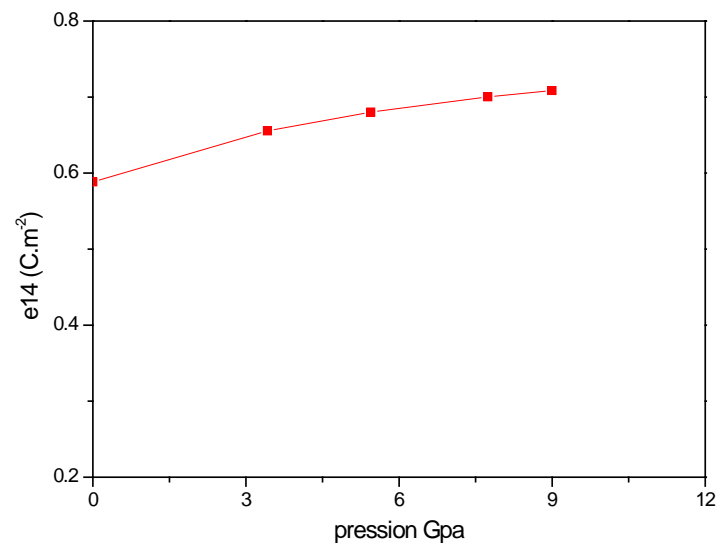


Figure III.12 : La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression

Références

- [1] A. Aouina, Mémoire de magister, « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi-conducteurs de ZnS », Université Constantine.
- [2] C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983) .
- [3] R. BOULKROUNE, Mémoire de magister, « Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS ,Université Constantine (2008).
- [4] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [5] R. Khenata a,b,* , A. Bouhemadou c, M. Sahnoun b, Ali. H. Reshak d, H. Baltache b, M.Rabah a ; Computational Materials Science 38 (2006) 29.
- [6] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata and M. Doui-Aici phys. stat. sol. (b) 245, No. 1 (2008) 106.
- [7] Akila BOUMAZA, Mémoire de doctorat, «Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI », Université Annaba.
- [8] Z. Nourbakhsh ; Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698.
- [9] O. Madelung (Ed.), Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Landolt Bo rnstein, New Series Group III, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin,1982.
- [10] Harrison, Walter A. Solid state theory. Courier Corporation, 1970 .
- [11] B. N. Brahmi, A. E. Merad, M. R. Boufatah, PROPRIETES ELECTRONIQUES DU ZnX (X=S, Se, Te) VIA DES APPROXIMATIONS QUANTIQUES ETUDE PAR LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE , CNPA VIII, Béjaia, 11-13 novembre 2008.
- [12] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Mater. Chem. Phys. 92(2005) 333.
- [13] M. Lindner, G.F. Schötz, P. Link, H.P. Wagner, W. Khun, W. Gebhardt, J. Phys.Condens. Matter 4 (1992) 6401.
- [14] O. Maksimov, M.C. Tamargo, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 782.
- [15] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [16] KH. Haddadi, Etude des propriétés structurales,

- élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa_3 ,
Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2013.
- [17] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Phys. Rev. B* 43, 7231 (1991).
- [18] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud and X. Gonze: *Phys. Rev. B* 58, (1998) 6224.
- [19] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [20] S.Saib, N.Bouarissa, P.Rodriguez-Hernandez,A.Munoz,*Europ.phys.J.B*73(2011) 185.
- [21] S.Saib, N.Bouarissa, P.Rodriguez-Hernandez, A.Munoz,*opt.Mater.*35(2013)2303
- [22] B.H. Lee, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 2988.
- [23] R. Khenata, A. Bouhemadou. *Comput.Mater. Sci.* 38 (2006) 29.
- [24] Jiajin Tan, Guangfu Ji, Xiangrong Chen, Liang Zhang, Ya Wen.
Comput.Mater. Sci. 48 (2010) 796.
- [25] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36 (1940) 160.
- [26] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [27] Zener C. *Elasticity and anelasticity of metals*.
Chicago:University of Chicago Press (1948).
- [28] Lei Hu, Chen-Sheng Lin, Yi Yang, Jin-Feng Chen, Wen-Dan Cheng.
Comput.Mater. Sci. 87 (2014) 248.
- [29] Y. Cao, J. Zhu, Y. Liu, Z. Lai, Z. Nong, *Physica B* 412 (2013) 45.
- [30] S.F. Pugh, *Philos Mag.* 45 (1954) 823.
- [31] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun,
Computational Materials Science 38 (2006) 29.
- [32] B.H. Lee, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 2988.
- [33] Sidney Yip , J. Li, M. Tang, J. Wang: *Materials Science and Engineering A*317, (2001)236 .
- [34] G.V Sin'ko and A. Smirnov: *J. Phys. Condens. Matter* 14, (2002) 6989.
- [35] Régis ANDRE, *EFFET PIEZO-ELECTRIQUE DANS LES Puits QUANTIQUES CdTe/CdMnTe ET CdTe/CdZnTe, DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1*, 1994.
- [36] J.F.Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford Uni. Press, Oxford, England, 1957).
- [37] Lei Hu, Chen-Sheng Lin, Yi Yang, Jin-Feng Chen, Wen-Dan Cheng,
Computational Materials Science 87 (2014) 248.

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques pour le semi-conducteur ZnTe du groupe II-VI dans la structure zinc blende dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), nous avons mené notre travail en utilisant la méthode ab initio des pseudo-potentiels et ondes planes.

Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre de l'approximation largement utilisée : L'approximation de la densité locale (LDA).

Nos calculs montrent que le paramètre du réseau est sous-estimé par la (LDA). Un comportement inverse est observé pour le module de compressibilité B.

Nos calculs de la structure électronique du composé ZnTe indique la présence d'un gap direct au point Γ , ce qui est en accord avec l'expérience et les résultats de calculs ab initio d'autres auteurs.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales et partielles (DOS) et nous avons pu remarquer que les courbes des densités d'états obtenues par (LDA) présente le même aspect pour le composé avec des observations analogues pour ZnTe. Nous avons également calculé les constantes élastiques dont les valeurs trouvées sont très proches de celles de l'expérience.

Sous l'effet de la pression hydrostatique, le paramètre de maille (le volume de la maille), et le facteur d'isotropie diminue avec l'augmentation de la pression. Au contraire, les grandeurs : la densité de masse, les constantes élastiques, et tous les autres paramètres mécaniques augmentent avec l'augmentation de la pression hydrostatique.

Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur les propriétés étudiées de ce composé à pression nulle et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Alors en ce travail sera certainement une contribution importante à littérature.

Liste des figures

figures	Titres	Pages
Figure I.1	Différent étapes de la résolution auto-cohérente des équations de kohn – sham	11
Figure I.2	Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel	16
Figure II.1	Variations de l'énergie et de la force d'interaction en fonction de la distance interatomique d . De part et d'autre de la distance d'équilibre d_0 , la force de rappel est approximativement proportionnelle à l'écart $d - d_0$ [2].	19
Figure II.2	Schéma de déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations. a) Contrainte de traction uniaxiale σ_x . b) Contrainte de cisssion τ_{xy} dans le plan xy . c) Pression hydrostatique p .	20
Figure II.3	Tenseur T(M) liant deux grandeurs physiques ($u_{_}$ et $v_{_}$) dans unrepère donné	20
Figure II.4	Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes [4].	21
Figure II.5	Positions des axes de coordonnées : (a) état initial, (b) état déformé [5].	22
Figure III.1	Structure zinc-blende ZnTe	31
Figure III. 2	l'énergie en fonction de volume de la maille élémentaire de ZnTe	32
Figure III. 3	variation relative de paramètre de la maille de ZnTe	34
Figure III-4	Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.	35
Figure III-5	Structure de bandes électroniques de composé ZnTe à pression nulle	36
Figure. III.6	Les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA pour le ZnTe	37
Figure III.7	La variation des constantes élastiques en fonction de la pression	43
Figure III.8	La variation du rapport B/G avec la pression pour ZnTe	44
Figure III.9	Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique	45
Figure III.10	Evolution des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression	46
Figure III.11	Evolution des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression	47
Figure III.12	La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression	49

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau III.1	constante de réseau a , le facteur de compressibilité β_0 , et sa dérivée par rapport à la pression β_0' , l'énergie équilibre E_0 et les incertitudes pour le composant ZnTe.	32
Tableau III.2	L'incertitude relative de la constante a , B_0 et B_0'	33
Tableau III.3	l'énergie de gap direct ($\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$), $\Gamma^v \rightarrow X^c$, $\Gamma^v \rightarrow L^c$ et WBC pour le composé ZnTe à pression nulle.	36
Tableau III.4	les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ZnTe à pression nulle.	40
Figure III.5	Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν et rapport B/G	42
Tableau III.6	Les coefficients linéaires de pression des constants élastiques calculés Pour le composé ZnTe.	44
Tableau III.7	Les constantes piézoélectriques de ZnTe	48
Tableau III.8	Les coefficients de pression des constantes piézoélectriques	48

Resumé

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques pour le tellurure de zinc dans la phase zinc blende à pression nulle. L'effet de la pression sur certains paramètres du composé ZnTe est aussi étudié. Dans toute l'étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT combinée avec la méthode de pseudo potentiel et ondes planes. La plupart des résultats obtenus dans ce travail de différents paramètres pour des pressions non nulles sont en accord avec les résultats publiés dans la littérature.

Abstract

In this work we investigate structural electronic and elastic properties of zinc telluride in the zinc blende phase at zero pressure. The effect of pressure on some parameters of this composite is also studied. In all this study, we used an ab initio calculations based on the density functional theory DFT combined with the pseudo potential plane waves method. Most of our results obtained in this work at non zero pressure agree well with the available results published in literature.

ملخص

في مذكرتنا هذه قمنا بدراسة الخصائص البنيوية الالكترونية والمرونية للمركب ZnTe في طور Zinc blend في ضغط معدوم وكذلك تأثير الضغط علي بعض الثوابت في جميع الدراسات استعملنا الحساب ب ab-initio والذي يعتمد علي نظرية دالة الكثافة ومعالج بطريقة الكمون الكاذب والاموج المستوية, اغلب النتائج المحصل عليها في هذا العمل لمختلف الثوابت تحت تأثير الضغط ترتبط مع النتائج الاخري.