



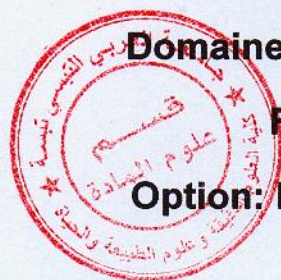
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Labri Tébessi – Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la matière

MEMOIRE DE MASTER



Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Option: Physique des matériaux

Thème:

**Effet de Béryllium sur les propriétés
électroniques de l'alliage ternaire (Be, Cd)Se**

Présenté par:

Salmi Narimane et Torchane Wafa

Devant le jury:

Hichem Farh	MCA	Univ. Tébessa	Président
Abderrachid Bechiri	Professeur	Univ. Tébessa	Rapporteur
Labidi Herissi	MCB	Univ. Tébessa	Examineur

Soutenue le Mardi 25 / 06 / 2019 à 09^h:00



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Labri Tébessi – Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Option: Physique des matériaux

Thème:

**Effet de Béryllium sur les propriétés
électroniques de l'alliage ternaire (Be, Cd)Se**

Présenté par:

Salmi Narimane et Torchane Wafa

Devant le jury:

Hichem Farh	MCA	Univ. Tébessa	Président
Abderrachid Bechiri	Professeur	Univ. Tébessa	Rapporteur
Labidi Herissi	MCB	Univ. Tébessa	Examineur

Soutenue le Mardi 25 / 06 / 2019 à 09^h:00



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom:

Salmi Narimane & Torchane Wafa

N° de carte d'étudiant: (1)

34019899 / 2013

(2)

340212407 / 2013

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité:

Physique des matériaux

Intitulé du mémoire:

Effet de Beryllium sur les propriétés électroniques de l'alliage ternaire (Be, Cd)Se

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusion définitive.

03 جويلية 2019
مجلس الشورى
العلمية
الجامعة
الجزائرية
تébessa



Fait à Tébessa, le: 03/07/2019

Signature des étudiants (es):

(1):

(2):

ملخص

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية للسبيكة الثلاثية (Be, Cd) Se المتبلورة في بنية كبريت-الزنك. فقد قمنا بحساب فجوات الطاقة وبنية عصابات الطاقة. كما رأينا كذلك تأثير العشوائية وتأثير تركيب البريليوم على هذه الخصائص. ومن أجل القيام بهذه الدراسة تم استخدام الطريقة التجريبية لشبه الكمون E. P. M مقرونة مع تقريب البلورة الافتراضية V. C. A مع و دون الأخذ في عين الاعتبار تأثير العشوائية. كانت نتائجنا المتحصل عليها على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية: مركبات أنصاف النواقل II-VI، الخصائص الإلكترونية، السبيكة الثلاثية (Be, Cd) Se، شبه الكمون التجريبي و تقريب البلورة الافتراضية.



Abstract

Abstract:

In our work we have studied the electronic properties of the ternary alloy (Be, Cd) Se crystallized in the zinc-blend phase. We have calculated the energy gaps, the bands structures and we have seen the disorder effect and the influence of Beryllium's composition on these properties. To carry out this study, we used the empirical pseudopotential method E. P. M coupled with the virtual crystal approximation V. C. A, with and without disorder.

Our results are in very good agreement with the experimental and theoretical results available.

Keywords: II-VI semiconductors compounds, electronic properties, ternary alloy (Be, Cd) Se, empirical pseudopotential and virtual crystal approximation.

Résumé

Résumé :

Dans notre travail nous avons étudié les propriétés électroniques de l'alliage ternaire (Be, Cd) Se cristallisée dans la phase zinc-blend. Nous avons calculé les gaps énergétiques, les structures des bandes et nous avons vu l'effet du désordre et l'influence de la composition de Beryllium sur ces propriétés. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la méthode de pseudopotentiel empirique E. P. M couplée avec l'approximation du cristal virtuel V. C. A avec et sans désordre.

Nos résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots clés : Composés semiconducteurs II-VI, propriétés électroniques, l'alliage ternaire (Be, Cd) Se, pseudopotentiel empirique, approximation du cristal virtuel.

Remerciements

A Monsieur Abderrachid Bechiri,

Professeur à l'université de Tébessa pour l'aide qu'il nous prodiguée. J'espère que vous trouvez dans l'accomplissement de ce travail, le produit bénéfique de votre encadrement.

A Monsieur le président de jury, Hichem Farah

Pour avoir accepté de présider notre jury de mémoire et d'évaluer la valeur scientifique de notre travail.

A Monsieur Labidi Herissi,

Qui nous fait l'honneur de juger notre modeste travail.

Sommaire

Sommaire

المخلص

Abstract

Résumé

Remerciement

Liste des tableaux.....*i*

Liste des figures*ii*

Liste des symboles.....*iv*

Liste des abréviations..... *v*

- *Introduction générale*..... **01**

Chapitre I

Les méthodes de calcul des structures de bandes

I.1. Introduction **03**

I.2. Les hypothèses fondamentales d'un calcul de structure de bandes..... **03**

I.3. L'équation de Schrödinger..... **03**

I.4. L'approximation de Born-Oppenheimer..... **04**

I.5. L'approximation de Hartree-Fock **04**

I-6. Les méthodes de calcul élémentaires..... **05**

I-6-1. La méthode de calcul des électrons presque libres..... **05**

I-6-2. La méthode des laissons fortes..... **06**

I-7. Les méthodes de calcul des structures des bandes..... **06**

I-7-1. La méthode cellulaire..... **06**

I-7-2. La méthode des ondes planes (PW)..... **07**

I-7-3. La méthode des ondes planes Augmentées (APW)..... **08**

I-7-4. La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW)..... **08**

I-7-5. La méthode FP-LAPW..... **09**

I-7-6. La méthode multi-bandes (K. P)..... **09**

I-7-7. La méthode de Kohn-Korinnng-Rostoker (K. K. R)..... **10**

I-7-8. La méthode des pseudopotentiels (P. M)..... **11**

- *Références*..... **12**

ChapitreII

La méthode du pseudo-potentiel

<i>II-1.</i> Introduction.....	14
<i>II-2.</i> L'hypothèse de base.....	14
<i>II-3.</i> Notion mathématique.....	14
<i>II-4.</i> Caractéristique du pseudopotentiel.....	16
<i>II-5.</i> Les modèles des pseudopotentiels.....	16
<i>II-5.1.</i> Le modèle local.....	16
<i>II-5.1. a.</i> Le premier modèle.....	16
<i>II-5.1. b.</i> Le modèle d'Ashcroft.....	17
<i>II-5.1. c.</i> Le modèle de Heine-Abarenkov.....	17
<i>II-5.2.</i> Le modèle non local.....	17
<i>II-5.2.1.</i> Le modèle de Heine-Abarenkov.....	18
<i>II-5.2.2.</i> Le modèle de Gauss.....	18
<i>II-5.2.3.</i> Le modèle d'Aschroft.....	19
<i>II-6.</i> La méthode empirique des pseudopotentiels (E. P. M).....	19
<i>II-7.</i> Le procédé de calcul du (E. P. M).....	20
<i>II-8.</i> Théorie des alliages semi-conducteurs.....	22
<i>II-8. 1.</i> Approximation du cristal virtuel (V. C. A).....	22
<i>II-8. 2.</i> Approximation du cristal virtuel amélioré (V. C. A. A).....	23
• <i>Références</i>	25

ChapitreIII

Résultats et discussions

<i>III-1.</i> Introduction.....	26
<i>III-2.</i> Etude des propriétés électroniques.....	26
<i>III-2-1.</i> Etude des gaps d'énergies de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$	27
<i>III-2-2.</i> Etude des structures de bandes électroniques de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$	38
<i>III-2-3.</i> L'effet de la concentration sur les structures de bandes.....	44
• <i>Références</i>	45
• <i>Conclusion générale</i>	46

Listes des tableaux :

Chapitre	Tableau	Page
Chapitre III <i>Résultats et discussions</i>	<i>Tableau III-1: Facteurs de forme symétriques (V_s) et antisymétriques (V_A) ajustés en (Ryd) des matériaux semi-conducteurs BeSe et CdSe dans la phase zinc blende ainsi que les paramètres du réseau a en (u.a) et en (A°).</i>	27
	<i>Tableau III-2: Gaps énergétiques aux points Γ, X et L des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.</i>	28
	<i>Tableau III-3: Gap antisymétrique des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.</i>	35
	<i>Tableau III-4: Largeur de la bande de valence au point Γ des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.</i>	37
	<i>Tableau III.5: Variation du gap antisymétrique $E^X_{(2-1)v}$ et l'ionicté des composants binaires BeSe, CdSe et leurs alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.</i>	40

Listes de figures :

Chapitre	Figure	Page
Chapitre II <i>La méthode du pseudopotentiel</i>	<i>Figure II- 1: Le potentiel d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance r.</i>	15
	<i>Figure II- 2:Fonction de Heine-Abarenkov.</i>	18
	<i>Figure II- 3: Fonction de Gauss.</i>	19
	<i>Figure II- 4: Fonction d'Ashcroft.</i>	19
	<i>Figure II- 5: L'organigramme d'E.P.M.</i>	21
Chapitre III <i>Résultats et discussions</i>	<i>Figure III-1: Variation du gap E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	29
	<i>Figure III-2: Variation du gap E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	30
	<i>Figure III-3: Variation du gap E_{Γ}^X en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	31
	<i>Figure III-4: Variation du gap d'énergie E_x^X en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	32
	<i>Figure III-5: Variation du gap d'énergie E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	32
	<i>Figure III-6: Gaps d'énergies directs et indirects en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ calculés sans tenant compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	33
	<i>Figure III-7: Gaps d'énergies directs et indirects en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ calculés en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	34
	<i>Figure III-8: Variation du gap antisymétrique d'énergie $E_{(2-1)\nu}^X$ en fonction de la composition "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	36

	<i>Figure III-9: Variation de la largeur de bandes de valence $E_{(A-1)v}^{\Gamma}$, en fonction de la composition "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.</i>	38
	<i>Figure III-10: Structure de bande électronique de la composition binaire $CdSe$.</i>	39
	<i>Figure III-11: Structure de bande électronique de la composition binaire $BeSe$.</i>	39
	<i>Figure III-12: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $Be_{0,1}Cd_{0,9}Se$.</i>	41
	<i>Figure III-13: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $Be_{0,3}Cd_{0,7}Se$.</i>	42
	<i>Figure III-14: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $Be_{0,5}Cd_{0,5}Se$.</i>	42
	<i>Figure III-15: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $Be_{0,7}Cd_{0,3}Se$.</i>	43
	<i>Figure III-16: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $Be_{0,9}Cd_{0,1}Se$.</i>	43
	<i>Figure III-17: Effet de la concentration " x " de Béryllium sur les structures de bandes des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.</i>	44

Liste des symboles :

symbole	Sens physique
T_e	L'énergie cinétique des électrons.
T_N	L'énergie cinétique des noyaux.
V_{ee}	L'énergie d'interaction des électrons.
V_{NN}	L'énergie d'interaction des noyaux.
V_{eN}	L'énergie d'interaction entre électron et noyaux.
R	Les coordonnées de noyaux.
r	Les coordonnées de électrons.
E	L'énergie totale du système.
Ψ	La fonction d'onde du système.
\hat{H}	L'Hamiltonien.
V	Potentiel moyen cristallin
E_a	L'énergie d'atome isolé
ϕ_c	L'état atomique qui occupe le cœur.
V_R	Potentiel répulsive positif.
V_c	Potentiel répulsive négatif.
\hbar	Constant réduite de Planck.
m	La masse d'électron.
E_v	L'énergie de valence.
E_c	L'énergie de cœur.
Z	La valence atomique.
r_c	Le rayon du cœur ionique.
A	Potentiel constant de la région du cœur.
$V_L(r)$	Potentiel locale.
$V_{NL}(r)$	Potentiel non locale.
$A_i(r)$	L'énergie des états profonds.
$f_i(r)$	La fonction qui représente l'effet de l'état du cœur.
P_i	L'opérateur de projection de la 1 ^{ère} composante du moment angulaire.
\vec{R}	Le vecteur du réseau direct
$\vec{\tau}$	Le vecteur de translation du réseau direct.
$V_a(G)$	Le facteur de forme.
$S(G)$	Le facteur de structure.
n	L'indice de la bande.
E_{exp}^{ij}	Les énergies observées expérimentalement.
E_{cal}^{ij}	Les énergies calculées.
N_a	Le nombre d'atome de base.
N	Le nombre des paramètres du pseudo-potentiel empirique.
V_s	Les facteurs de formes symétriques.
V_a	Les facteurs de formes antisymétriques.

Liste des abréviations:

A. P. W	Augmented Plane Wave.
B. O	Born-Oppenheimer.
E. P. M	Empirical Pseudo-potentiel Method.
FP-LAW	Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave.
K. K. R	Kohn-Koring-Rostoker.
M. T	Muffin-Tin.
O. P. W	Orthogonalized Plane Wave.
P. M	Pseudopotentiel Method.
P. W	Plane Wave.
V. C. A	Approximation du Cristal Virtuel.
V. C. A. A	Approximation du Cristal Virtuel Amélioré.

Introduction générale

Introduction générale :

L'usage et la connaissance de matériaux aux propriétés particulières a favorisé l'innovation technologique, qui a introduit dans notre environnement d'innombrables instruments et outils renfermant des mystères électronique. Parmi ceux-ci, les semi-conducteurs qui sont des matériaux clés des techniques actuelles, vu la richesse de leur comportements vis-à-vis des sollicitations auxquelles ils sont soumis [1].

L'étude des semi-conducteurs, tant sur le plan théorique que sur le plan pratique est incontestablement une branche majeure de la physique de l'état solide [2]. L'extrême diversité dans le comportement des éléments, quand on balaie le tableau périodique de Mendeleïev, a poussé les chercheurs à créer de nouveaux composants plus complexes mais plus intéressants parce qu'ils présentent de nouvelles propriétés insolites.

Les composés semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux très utiles pour les dispositifs optoélectroniques de haute performance tels que les diodes laser opérant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. En outre l'ionicité élevée de ces composés les rendent de bons candidats pour le couplage électro-optiques et électromécanique élevé [3, 4].

Le *CdSe* c'est un matériau transparent à la lumière infrarouge. Il a des applications pour : les dispositifs optoélectronique, les diodes laser, l'imagerie biomédicale, les cellules solaire de haute efficacité...etc [5]. Tandis que le *BeSe* a grand gap dans les limites de 5.5 eV. Les propriétés intéressantes rendent ce composé attractif pour la technologie tels que les dispositifs optoélectroniques, les diodes laser bleu-vert et les diodes laser émettrices [6].

En combinant ces deux composés cristallisent dans la phase zinc-blend qui ont des propriétés physiques différentes, on peut obtenir l'alliage ternaire (Be, Cd) Se avec des nouvelles propriétés qui sont intermédiaires entre celles de *CdSe* et *BeSe*, comme la fabrication des dispositifs optiques visibles en couleurs [7].

Dans l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$, il est adéquat de savoir comment varie la structure de bandes lorsque l'on passe d'un composé *CdSe* à un autre composé *BeSe*, en faisant varier la concentration de Béryllium dans cet alliage.

De nos jours, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux. Parmi les approches théoriques qui ont été élaborées pour l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires, la méthode du pseudopotentiel couplée avec l'approche du cristal virtuel que nous avons utilisé dans notre étude.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous rappelons les méthodes de calcul des structures de bandes. Dans le deuxième chapitre nous avons exposé la méthode du pseudopotentiel avec un rappel sur la théorie des alliages. Le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leur interprétation ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théorique et expérimentaux disponibles. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Références :

- [1] F. Mezrag, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (Algérie), 2012.
- [2] M. Cardona, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1543 (1963).
- [3] S. Benyettou, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (Algérie), 2016.
- [4] S. Kasap, P. Capper. Eds, Springer Handbook of Electronic and Photonic Material (2007).
- [5] S. Saib, S. Benyettou, N. Bourissa et S. Ferahtia, Phys. Rev. **90**, 035702 (2015).
- [6] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Ferhat et M. Certier, J. Phys. Condens. Matter, **12**, 5655-5668 (2000).
- [7] D. Bensaid, M. Ameri, N. Benseddik, A. Mir, N. Bouzouira, et F. Benzoudji. International Journal of Metals, **1-7**, 2014 (2014).

Chapitre I
Méthodes de calcul
des structures de bandes

I-1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation des systèmes des électrons en interaction entre eux et avec les noyaux, c'est-à-dire (interactions électron-électron, noyau-noyau, et noyau-électron).

Par conséquence, la compréhension des propriétés structurales des matériaux à l'état solide consiste à étudier le système d'électrons et des noyaux fortement interagissant qui le constituent.

Malheureusement, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique qui se base sur l'équation de Schrödinger.

I-2. Les hypothèses fondamentales d'un calcul de structure de bande :

Tout calcul de structure de bande repose sur deux hypothèses essentielles [1] :

H1 : Le système électronique se réarrange adiabatiquement au mouvement des noyaux (Born-Oppenheimer).

H2 : La fonction d'onde de l'état de base d'un système à N électrons en interaction est approchée par un déterminant de Slater $N \times N$ à partir de N fonctions mono-électroniques.

I-3. Equation de Schrödinger :

L'équation qui permet de décrire la structure électronique d'un système contenant plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [2] qui s'écrit :

$$\hat{H} \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \dots\dots\dots (I-1)$$

Dans laquelle :

- H représente l'opérateur Hamiltonien totale à plusieurs corps.
- La fonction d'onde $\Psi(r, R)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaire et électronique.

L'énergie totale E est calculée en appliquant l'Hamiltonien moléculaire indépendant du temps sur la fonction d'onde Ψ . L'Hamiltonien \hat{H} s'écrit de la façon suivante [3] :

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

Où :

- T_e : L'énergie cinétique des électrons.
- T_N : L'énergie cinétique des noyaux.
- V_{ee} : L'énergie d'interaction des électrons.
- V_{NN} : L'énergie d'interaction des noyaux.
- V_{eN} : L'énergie d'interaction entre électron et noyaux.

La résolution de cette équation n'est pas possible, le fait qui nécessite de mettre en œuvre des procédures simplificatrices en faisant un certain nombre d'approximations dans le but de rendre la résolution analytique de cette équation possible [3].

I-4. Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer « Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) », le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparée est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connue sous le nom « approximation adiabatique de BO » [4] qui est appuyée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [5].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nulle $T_N = 0$, et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante $V_{NN} = cte$ [6, 7].

Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [8].

L'Hamiltonien total devient composé d'un Hamiltonien électronique et un autre nucléaire sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_e + V_{NN} \dots \dots \dots (I-3)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \Psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \Psi_e(r, R) \dots \dots \dots (I-4)$$

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables pour décrire la fonction ψ_e . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés mais la difficulté de déterminer les termes V_{ee} correspondants aux interactions électrostatiques persiste. On fait l'appellation de l'approximation à un électron dite l'approximation de Hartree-Fock [9].

I-5. L'approximation de Hartree-Fock:

En 1927, Douglas Hartree [10] propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits des fonctions d'ondes mono-électroniques [11].

En 1930, Fock [12, 13] a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (Deux électrons ne peuvent pas être

simultanément dans le même état quantique), et à intervenir le principe de Pauli (principe d'exclusion) selon l'équation de Hartree-Fock [14].

Cette approximation consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à supposer que chaque électron se meut dans un champ moyen créé par les autres électrons. Donc le problème à N corps en interaction se réduit à un problème d'un électron indépendant [11].

L'équation de Schrödinger est décomposée donc à un système d'équation dont chaque'un ne décrit que le mouvement d'une seule particule. L'Hamiltonien s'écrit donc comme suit [15] :

$$H = \sum_i H_i \dots\dots\dots(I-5)$$

$$H_i = -\frac{P_i^2}{2m} + V(r) \dots\dots\dots(I-6)$$

$V(r)$: Potentiel moyen cristallin, possédant la symétrie du réseau et contient les deux interactions électron-électron, électron-cœur construit à partir des potentiels atomiques associés à chaque atome constituant le réseau cristallin [13].

I-6. Les méthodes de calcul élémentaires :

I-6-1. La méthode de calcul des électrons presque libres :

Dans ce modèle, les interactions avec le champ du réseau est tellement petite devant l'énergie cinétique de la particule presque libre qu'on la considère comme perturbation périodique. Ainsi on peut écrire l'Hamiltonien comme suit [16] :

$$H = T + V(r) \dots\dots\dots(I-7)$$

$V(r)$: exprimant la perturbation.

Dans ces conditions, la fonction d'onde $\varphi_k(r)$ d'un électron de vecteur d'onde k peut se mettre sous la forme [17] :

$$\varphi_k(r) = \varphi_0(r)\psi_k(r) \dots\dots\dots(I-8)$$

$\varphi_0(r)$ Est la fonction d'onde d'énergie E_0 au bas de la bande de la conductibilité du métal.

$\psi_k(r)$ Est solution d'une équation de Schrödinger :

$$\Delta\psi_k(r) + 2[E - V(r)]\psi_k(r) = 0 \dots\dots\dots(I-9)$$

Les solutions de cette équation sont des fonctions de Bloch de la forme :

$$\psi_k(r) = U(r)e^{ikr} \dots\dots\dots(I-10)$$

$U(r)$ Est une fonction périodique qui peut se développer en série de Fourier.

Une étude de l'approximation des électrons presque libres conduit aux résultats suivants :

- Si k aboutit loin d'une limite de zone de Brillouin, on peut écrire :

$$2E = k^2 + \sum_m \frac{4|V_m|^2}{k^2 - (k-m)^2} \dots\dots\dots(I-11)$$

- Lorsque k aboutit au voisinage d'une limite de zone de Brillouin les résultats précédents ne sont plus valables, on peut alors faire une autre approximation.

I-6-2. La méthode des laissons fortes :

L'approximation des laissons fortes est basée sur l'idée que le potentiel effectif ressenti par les électrons est très proche de la superposition des potentiels des atomes neutres [18]. Si on considère un système à N atome, l'Hamiltonien à un électron est de la forme [15] :

$$H = T + \sum_{i=1}^N V_i \dots\dots\dots(I-12)$$

T est l'opérateur d'énergie cinétique.

$V_i = V(r - R_i)$ Est un potentiel centré au site i , r est la position de l'électron et R_i celle de l'atome i .

Les fonctions d'ondes du système obéissent à l'équation de Schrödinger.

I-7. Les méthodes de calcul des structures des bandes :

I-7-1. La méthode cellulaire :

Cette méthode introduite par Wigner et Seitz [15], a été la première utilisée pour le calcul de la structure de bandes électroniques. Cette approche considère que si les conditions de Bloch sont respectées tels que [9] :

$$\Psi(r + R) = e^{ikR} \Psi(r) \dots\dots\dots(I-13)$$

$$\Psi(r) = e^{-ikR} \Psi(r + R) \dots\dots\dots(I-14)$$

$$n(r) \Delta \Psi(r) = -e^{ikR} n(r + R) \Delta \Psi(r + R) \dots\dots\dots(I-15)$$

Avec : r et $r+R$ sont deux points de la même surface de la cellule et n est le vecteur normal à la surface.

Ces relations forment bien une bonne solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur d'une cellule unitaire qui peut être déterminée pour n'importe quelle maille primitive [9].

Pour ce qui est du potentiel de la maille unitaire, il est remplacé par un potentiel sphérique $U(r_o)$ choisi comme potentiel d'un seul ion, tout en négligeant la contribution des ions voisins [19]. L'équation de Schrödinger admet comme une solution complète [9] :

$$\Psi_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \dots\dots\dots(I-16)$$

Où : $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et $\chi_l(r)$ les fonctions radiales qui satisfaisant l'équation de Schrödinger :

$$\ddot{\chi}_l(r) + \frac{2}{r} \dot{\chi}_l(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0 \dots\dots\dots (I-17)$$

$\Psi_{lm}(r)$ Est aussi solution de l'équation de Schrödinger dans n'importe quelle combinaison linéaire.

$$\Psi(r) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \dots\dots\dots (I-18)$$

Le calcul de l'énergie E s'effectue par l'utilisation des conditions aux limites donnant un système d'équation en A_{lm} en annulant le déterminant du système, par la suite le spectre $E(k)$ sera déterminé pour k fixe.

Les difficultés de cette méthode sont impliquées par les conditions aux limites sur la surface de la maille de Wigner-Seitz et le potentiel utilisé a une dérivée discontinue aux frontières entre deux mailles, alors que le vrai potentiel est presque plat, donc constant [9].

I-7-2. La méthode des ondes planes (PW) :

Dans cette approche, le potentiel du cristal $V(r)$ est considéré comme un potentiel périodique qu'on peut écrire sous la forme de série de Fourier [9] :

$$V(r) = \sum_G V(G) e^{iGr} \dots\dots\dots (I-19)$$

La fonction d'onde est aussi périodique et pour forme :

$$\Psi(r) = \sum_k C(k) e^{ikr} \dots\dots\dots (I-20)$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r) + V(r) \Psi(r) = E(k) \Psi(r) \dots\dots\dots (I-21)$$

En reportant les développements des équations (I-19) et (I-20) dans (I-21), avec une multiplication par terme e^{ikr} et en intégrant par la suite sur dr^3 , on déduit finalement le système d'équation pour les coefficients $C(k')$ [9] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} C(k') k'^2 + \sum_G C(k'-G) V(G) = E(k) C(k) \dots\dots\dots (I-22)$$

Une fois les coefficients $V(G)$ et $V(r)$ sont connus, les énergies $E(k)$ seront calculées à partir du système d'équation en $C(k')$ [9].

I-7-3. La méthode des ondes planes Augmentées(APW) :

La méthode des ondes planes augmentées ou APW (en anglais : Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [20, 21], cette méthode consiste à présenter le potentiel cristallin et les fonctions d'onde selon l'approximation Muffin-tin [22] dans laquelle, la cellule unitaire sera divisée en deux types de régions.

Région 1 : représente les sphères muffin-tin [20] (A proximité d'un noyau atomique), dans cette région le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales de l'équation de Schrödinger.

Région 2 : représente l'espace entre les sphères muffin-tin dite la zone interstitielle, dans cette région le potentiel est considéré comme constant et les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [23].

I-7-4. La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) :

Herring en 1940 [24] propose cette méthode en supposant que, dans un solide la fonction d'onde d'un électron de conduction était presque plane dans la région interatomique mais vu les oscillations rapides de la région de cœur, il est donc souhaitable qu'au voisinage du noyau d'utiliser les fonctions d'ondes atomiques $\Psi_r^a(r)$ d'où le nom d'ondes planes orthogonalisées satisfaisant aux conditions de Bloch et sont définies ainsi par [25] :

$$\Psi_k(r) = e^{ikr} + \sum_c b_c \phi_k^c(r) \dots\dots\dots(I-23)$$

C : définie le cœur. La sommation étant sur tous les niveaux du cœur.

$\phi_k^c(r)$: est une fonction atomique.

b_c : Une constante calculée par l'orthogonalité de Ψ_k avec chaque niveau du cœur.

$$\int \phi_k^c(r) \Psi_k(r) dr = 0 \dots\dots\dots(I-24)$$

Il l'en résulte qu'on peut écrire [26] :

$$b_c = - \int \phi_k^c(r) e^{ikr} dr \dots\dots\dots(I-25)$$

S'en attend nécessairement à ce que l'on ait toujours pour la résolution de l'équation de Schrödinger, une solution qui est une combinaison linéaire d'ondes planes orthogonalisées de la forme [24] :

$$\Psi(r) = \sum C_k \Psi_k(r) \dots\dots\dots(I-26)$$

Les coefficients C_k sont calculés à partir des conditions de Bloch alors que les énergies E_k sont obtenues en utilisant la méthode variationnelle.

En résumé, la technique a été adoptée avec succès dans l'étude des semi-conducteurs du type (IV-IV) et (III-V). Par ailleurs, l'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'il est vraiment nécessaire, pour résoudre un tel système, de séparer les états du cœur des états de valence et de conduction [9].

I-7-5. La méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [27, 28]. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «Full-Potentiel» [29].

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (I-27)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots (I-28)$$

I-7-6. La méthode multi-bandes (K. P) :

La théorie K. P a été à l'origine, développée pour étudier les propriétés optiques des semi-conducteurs à proximité d'un extremum de bande, en l'occurrence dans les semi-conducteurs à gap direct, à proximité du centre de zone de Brillouin ($k=0$) sans pour autant supposer les bandes paraboliques. Cette méthode consiste à considérer qu'un état propre $k \neq 0$ peut être développé sur la base des états propres en centre de zone [30].

Cette méthode proposée par Kane basé sur la théorie de perturbation, leur principe comme suivant :

Si on pose que la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'état k_0 , et on peut trouver une solution par approximation pour l'état donnée [31, 32].

La fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi_{nk}(r) = e^{ikr} U_{nk}(r) \dots\dots\dots (I-29)$$

avec

$$U_{nk}(r) = U_{nk}(r+R) \dots\dots\dots (I-30)$$

La fonction Ψ_{nk} assurer l'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V(r) \right) \Psi_{nk}(r) = E(k) \Psi_{nk}(r) \dots\dots\dots (I-31)$$

Après les calculs capitonner :

$$\frac{P^2}{2m} e^{ikr} U_{nk}(r) = e^{ikr} \left[\frac{\hbar^2}{2m} + \frac{2\hbar k}{2m} + \frac{P^2}{2m} \right] U_{nk}(r) + V(r) \Psi_{nk}(r) = E(k) e^{ikr} U_{nk}(r) \dots\dots\dots (I-32)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit de cette forme :

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar k P}{m} + \frac{P^2}{2m} \right] U_{nk}(r) = E(k) U_{nk}(r) \dots\dots\dots (I-33)$$

Comme nous connaissons la solution à toutes les bandes n dans un cas définie k_0

$$\left[\frac{2mV(r)}{2m} + \frac{P^2}{2m} \right] U_{nk_0}(r) = E(k) U_{nk_0}(r) \dots\dots\dots (I-34)$$

On pose

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} + V(r) \dots\dots\dots (I-35)$$

Alor

$$H_0 + U_{nk}(r) = E(k) U_{nk_0}(r) \dots\dots\dots (I-36)$$

En insérant l'équation (I-36) dans l'équation (I-33) nous obtenons :

$$\left[H_0 + \frac{\hbar k P}{m} \right] U_{nk}(r) = \left[E(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] U_{nk}(r) \dots\dots\dots (I-37)$$

On pose la partie $\frac{\hbar k P}{m}$ une perturbation d'état k_0 .

Il faut utiliser la théorie de perturbation pour trouver les corrections. L'énergie est écrite par cette forme :

$$E(k) = E^{(0)}(k) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E^{(1)}(k) + E^{(2)}(k) \dots\dots\dots (I-38)$$

I-7-7. La méthode de Kohn-Korinng-Rostoker (K. K. R) :

Considérons un système dont l'Hamiltonien H est indépendant du temps. Nous supposerons pour simplifier que les spectres de H soit discret et non dégénéré. La valeur moyenne de l'opérateur H prise pour un état $|\psi\rangle$ est égale à [33] :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \dots\dots\dots (I-39)$$

Et comme E_0 correspond à l'effet fondamental, l'équation devient :

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_n |C_n|^2 E_n}{\sum_n |C_n|^2} \geq E_0 \dots\dots\dots (I-40)$$

Avec :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n \dots\dots\dots (I-41)$$

et

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle \dots\dots\dots (I-42)$$

Donc, quelle que soit la fonction $|\psi\rangle$, que nous appellerons fonction d'essai, nous avons toujours une limite inférieure qui est égale dans le meilleur des cas à la valeur de l'énergie du système dans son état fondamental.

Le principe de la méthode est donc choisir une fonction d'essai dépendante d'un ou plusieurs paramètres que l'on ajuste de façon à ce que l'énergie obtenue soit minimale [34]. Le choix de cette fonction est une combinaison linéaire d'autres états.

$$|\psi\rangle = \sum_n \lambda_n |X_n\rangle \dots\dots\dots (I-43)$$

En minimisant la formule de l'Hamiltonien du système pris indépendant du temps et dont le spectre est discret et non dégénéré, on obtient un système de n équation à n inconnues dont les racines existent si le déterminant est non nul. La plus petite des racines représente l'état fondamental du système [16].

Les fonctions d'ondes $X_n(r)$ sont prises quelques fois comme des orbitales atomique qui compte des symétries du problème.

I-7-8. La méthode des pseudopotentiels (P. M) :

La méthode de pseudopotentielle comme la méthode O. P. W, utilise les propriétés d'orthogonalités des états de valence et de conduction avec les états du cœur [35].

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentielle est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physique. Le concept de base du pseudo-potentielle est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques de cœur soient insensibles à la configuration électronique voisine [36].

Références :

- [1] F. Gautier, J. Phys. Colloque. **28**, 3 (1967).
- [2] E. Schrödinger, An Andulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev. **28**, 1049 (1926).
- [3] A. Bellili, Thèse de doctorat, Université de Paris-Est, (France), 2016.
- [4] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [5] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927)
- [7] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [8] J. M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [9] F. Mezrag, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (Algérie), 2012.
- [10] C. J. Cramer, Essentials of Computational, Chemistry Theories and Models, England: John Wiley & Sons Ltd (2004).
- [11] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. soc, **24**, 89 (1928).
- [12] S. Matar, Approches Monoélectroniques, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (2004).
- [13] V. Fock, Physic, **61**, 126 (1930).
- [14] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390 (1944).
- [15] M. Sigrist, Solid State Theory, ed (2014).
- [16] W. Kara Mohamed, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (Algérie), 2012.
- [17] M. Lebègue, J.Phys. **24**, 709 (1963).
- [18] A. Jaafar, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (France), 2010.
- [19] E. P. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. **46**, 509 (1934).
- [20] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [21] R. M. Martin, Electronic Structure, Cambridge university press (2004)
- [22] Adrain P. Sutton, electronic Structure of Materials, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [23] F. El Haj Hasan, Thèse de doctorat, Université de Metz, (France), 2000.
- [24] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [25] W. C. Herring and A. G. Hill, Phys. Rev. **58**, 132 (1940).
- [26] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids **2**, 8 (1965).
- [27] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [28] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B **17**, 4100 (1978)

- [29] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [30] N. Marraud, Thèse de doctorat, Université de Metz, (France), 1997.
- [31] G. Bir and G. Pikus, Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors. New York - Toronto (1974).
- [32] J. M. Luttinger and W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955).
- [33] J. Koringa, Phys. Rev. **238**, 341 (1994).
- [34] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [35] S. Benyettou, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (Algérie), 2016.
- [36] D. Carabet, approche mono électronique, Ed. Aussois (2006).

Chapitre II
Méthode du pseudopotentiel

II-1. Introduction :

La méthode pseudopotentiel fût introduite pour la première fois en 1934 par Fermi [1] en étudiant les états atomiques des couches minces. Une année après, Hellman [2] utilise la notion du pseudopotentiel pour le calcul des niveaux d'énergie dans les métaux alcalins, et en 1959 Phillips & Kleinman [3] estiment que le pseudopotentiel n'est qu'une extension de la méthode O. P.W [4].

Cette méthode est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence [5].

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c'est-à-dire seuls les électrons de valence sont pris en compte. Cette méthode apparaît comme extrêmement précise et raisonnablement rapide pour la simulation des matériaux et a déjà démontré son efficacité dans l'étude de divers types de matériaux [6].

II-2. L'hypothèse de base :

Une distinction entre les états des couches profondes associées aux électrons liés et ceux de la bande de conduction (électrons libres) doit se faire et dans ce cas, on distingue essentiellement deux types de particules [7], les ions et les particules, possédant tous les deux les mêmes énergies. Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, la théorie de perturbations est appliquée vu que le pseudopotentiel évoqué est considéré comme faible [8].

II-3. Notion mathématique :

Les électrons de valence ne sont pas affectés par la charge nucléaire entière à cause de l'écran des électrons du cœur. Dans la région du cœur la fonction d'onde des électrons de valence doit être orthogonale à celle du cœur. Pour cela la fonction d'onde exacte pour un électron de valence ψ_k est une combinaison linéaire d'onde plane orthogonalisées [9, 3] :

$$|\psi_k\rangle = |\phi_k\rangle + \sum_c b_c |\phi_k^c\rangle \quad (\text{II-1})$$

ψ_k : Fonction d'onde totale des électrons de valence.

ϕ_k : Fonction d'onde de type onde plane (pseudofonction d'onde).

ϕ_k^c : Fonction d'onde du cœur.

La fonction d'onde doit être orthogonale à celle du cœur :

$$\langle \psi_k | \phi_k^c \rangle = 0 \quad (\text{II-2})$$

Ce qui implique :

$$\langle \psi_k | \phi_k^c \rangle = \langle \phi_k | \phi_k^c \rangle + \sum_c b_c \langle \phi_k^c | \phi_k^c \rangle = 0 \quad (\text{II-3})$$

$$b_c = \langle \phi_k | \phi_k^c \rangle \quad (\text{II-4})$$

En remplaçant (II-3) dans (II-1) on trouve :

$$H|\phi_k\rangle + \sum_c (E - E_c) |\phi_k^c\rangle \langle \phi_k^c | \phi_k \rangle = E_k |\phi_k\rangle \quad (\text{II-5})$$

Où l'opérateur $\sum_c (E - E_c) |\phi_k^c\rangle \langle \phi_k^c |$ agit comme un potentiel répulsif V_r .

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V_{ps} \right] |\phi_k\rangle = E_k |\phi_k\rangle \quad (\text{II-6})$$

V_{ps} est le pseudopotentiel, appelé pseudopotentiel de Phillips-Kleinman défini par :

$$V_{ps} = V_c + V_r$$

V_c : Potentiel attractive dû au cœur négatif.

V_r : Potentiel répulsif (positif dû aux états du cœur).

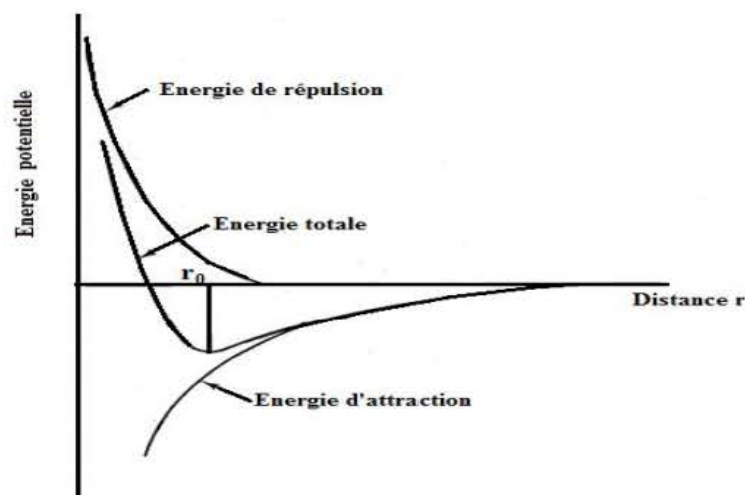


Figure II- 1: Le potentiel d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance r .

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, on va considérer le pseudopotentiel comme perturbation [8].

II-4. Caractéristique du pseudopotentiel :

Le pseudopotentiel V_{ps} est un opérateur qui n'a pas une expression locale $V_{ps}(r)$, pour le connaître et l'introduire dans les calculs, il suffit de connaître ses éléments de matrice déterminés sur une base complète de fonctions [10] :

$$\psi W_r \psi = \sum_c (E_v - E_c) \left| \int dr \psi^* \psi \right|^2 \quad (\text{II-7})$$

Etant donné que E_v est légèrement supérieur à E_c , donc V_r est toujours positif, ainsi $V_{ps} = V_c + V_r$ est très faible, d'où l'utilisation de la théorie des électrons presque libres pour le calcul des niveaux de valence.

Selon qu'on néglige ou non l'effet du cœur, le pseudopotentiel, il est soit local ou non local. Quand il est pris pour local, il va en dépendre de la position r et il s'écrit comme suit [8] :

$$V_r = V(r, r_0) = \sum_c (E_v - E_c) |\phi_v(r)\rangle \langle \phi_c(r)| \phi_v(r)\rangle \quad (\text{II-8})$$

Où la fonction ϕ dépend de r .

Si on tient compte l'effet du cœur, le potentiel devient non local.

II-5. Les modèles des pseudopotentiels :

L'approche de Phillips-Kleinman n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bandes d'un cristal. Ce qui fait que, des modèles et des potentiels empiriques furent utilisés pour "fitter" les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problème [4]. Dans certain cas, le modèle de potentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, ensuite il est utilisé pour le calcul de la structure des bandes d'un solide [11].

II-5.1. Le modèle local :

Pour un électron dans un cristal, le pseudo-Hamiltonien est donnée par :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II-9})$$

Selon le potentiel $V(r)$ on peut distinguer plusieurs modèles.

II-5.1. a. Le premier modèle :

C'est le modèle le plus simple, il consiste en un potentiel de Coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur, le potentiel $V(r)$ est donné par la relation [4] :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z_e}{r} & r > r_c \\ -\frac{Z_e}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

Où :

Z_e : Le nombre des électrons.

r_c : Le rayon du cœur, est le paramètre utilisé pour ajusté les données atomiques.

II-5.1. b. Le modèle d'Ashcroft :

Dans ce deuxième modèle, le potentiel est toujours similaire et souvent utilisé, appelé aussi «the empty core potentiel» [3] c'est le potentiel des cœurs inoccupés présenté comme suit [10, 12] :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z_e}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-11})$$

II-5.1. c. Le modèle de Heine-Abarenkov :

Ce modèle introduit plus de flexibilité pour «fitter» les données atomiques en utilisant une variable V_0 pour le potentiel constant dans la région du cœur [4], dans ce cas le potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z_e}{r} & r > r_c \\ V_0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

Ce potentiel peut être non local (dépendent du moment angulaire), ceci dépend du choix de la constante V_0 . La dépendance en énergie peut être introduite par la forme $V_0 = V_0(E)$.

II-5.2. Le modèle non local :

Cette approche apparait en 1976 pour apporter une correction de la dépendance énergétique du potentiel répulsif [13].

Le pseudopotentiel est à l'origine non local, il dépend de r et de l'énergie E , cette non localité est corrigeable par la dépendance de ce potentiel en fonction de l'énergie sous forme de constantes différentes pour chaque état quantique l [4].

Une correction non locale qui simulerait les effets répulsifs à l'intérieur du cœur doit être apportée au potentiel local. Le pseudopotentiel non local est donné par [14] :

$$V_p = V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(r, E) f_l(r) P_l \quad (\text{II-13})$$

Où :

$A_l(r, E)$: est appelé énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du potentiel en énergie des états du cœur.

P_l : L'opérateur de $l^{\text{ème}}$ composante des moments angulaire.

$f_l(r)$: La fonction représentant l'effet de l'état du cœur possédant plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, Heine-Abarenkov et la forme d'Ashcroft [8].

II-5.2.1. Le modèle de Heine-Abarenkov :

Est une fonction simple et a une forme carrée. Elle est représentée dans la figure II-2 et donnée par l'expression suivante [11] :

$$f_l(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{II-14})$$

Avec r_c le rayon du cœur.

Cette fonction toute simple exprime l'effet du cœur avec une certaine pondération unitaire [8].

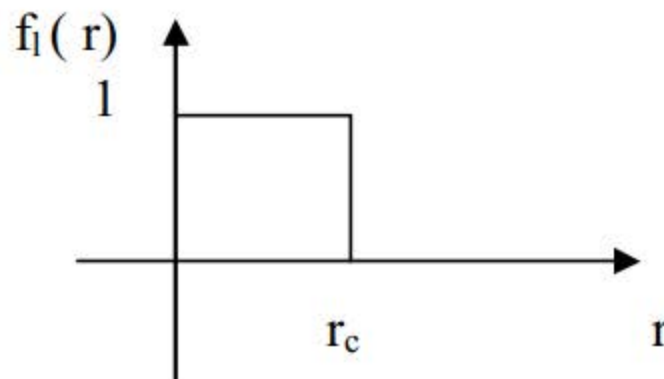


Figure II- 2: Fonction de Heine-Abarenkov.

II-5.2.2. Le modèle de Gauss :

Dans ce cas, l'effet du cœur est pris en compte sous forme gaussienne [8], donc les résultats de ce modèle sont les plus réaliste et qui s'accordent avec les résultats empiriques [15].

La fonction de Gauss est donnée par :

$$f_l(r) = e^{-\left(\frac{r^l}{r_c^l}\right)} \quad (\text{II-15})$$

Et dont la représentation serait comme suit :

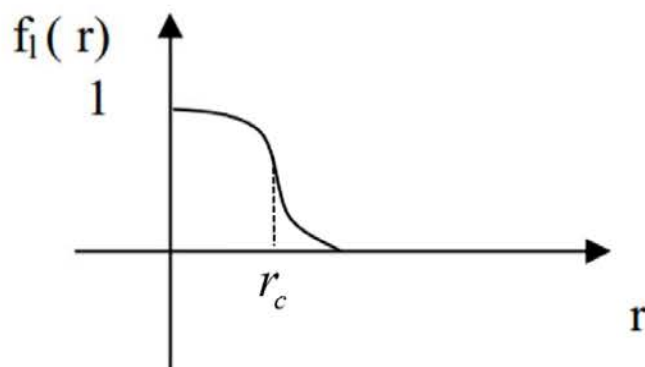


Figure II- 3: Fonction de Gauss.

II-5.2.3. Le modèle d'Ashcroft:

Pour le cas de cette fonction, l'effet du cœur est pris en compte par une fenêtre unitaire de durée r_c , puis plus en s'éloigne plus l'effet est atténué jusqu'à l'annulation, comme le montre la figure II- 4 [8] :

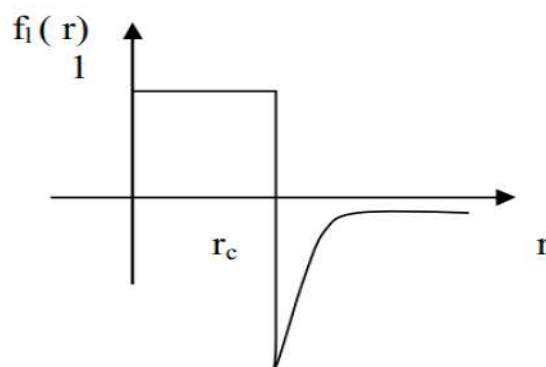


Figure II- 4: Fonction d'Ashcroft.

II-6. La méthode empirique des pseudopotentiels (E. P. M) :

C'est une autre variante de la méthode du pseudopotentiel, elle utilise pour déterminer les facteurs de forme et les données expérimentales [11]. On peut dire que cette technique a été appliquée avec succès aux semi-conducteurs de structure spécifique, diamant et zinc blende [10]. Les facteurs de structures peuvent être déterminés de l'analyse des expériences de diffraction des rayons X ou par les neutrons [11].

La méthode empirique des pseudopotentiels (E. P. M) résout le problème d'ajustement des facteurs de forme expérimentaux $V(G)$ du pseudopotentiel $V_p(r)$ qui représente la superposition linéaire des potentiels atomiques, avec [4] :

$$V_p(r) = \sum_{R,\tau} (r - R - \tau) \quad (\text{II-16})$$

R : est un vecteur du réseau direct.

τ : est un vecteur de la translation du réseau direct.

Si on étend le potentiel dans le réseau réciproque, il aura la forme suivante :

$$V_p(r) = \sum_G S(G) V_a(G) e^{iGr} \quad (\text{II-17})$$

$V_a(G)$: Le facteur de forme.

$S(G)$: Le facteur de structure donné par :

$$S(G) = \frac{1}{N_a} \sum_r e^{(-iGr)} \quad (\text{II-18})$$

N_a : Le nombre d'atome de base.

La fonction d'onde $\Psi_n(r)$ et les valeurs des bandes d'énergie $E_n(k)$ sont les solutions de l'équation :

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V_p(r) \right] \psi_{n,k}(r) = E_n(k) \psi_{n,k}(r) \quad (\text{II-19})$$

Où n représente l'indice de la bande.

Les fonctions $\psi_{n,k}(r)$ ont la forme d'une fonction de Bloch et peuvent être développées en une série d'ondes planes [4].

II-7. Le procédé de calcul du (E. P. M) :

Le procédé de calcul d'E. P. M est comme le montre l'organigramme suivant [4] :

- La première étape est de choisir les facteurs de forme $V(G)$.
- Puis, on fait la substitution dans la relation du potentiel qui contenant les facteurs de structure, donc on peut résoudre l'équation de Schrödinger et on trouve les énergies propres $E(k)$ et les fonctions d'ondes propres $\psi_{n,k}(r)$.
- Finalement, on fait la comparaison entre nos résultats avec l'expérience, si on trouve des résultats en accord avec l'expérience on arrête, si non on change les facteurs de forme $V(G)$ jusqu'à trouver des résultats en accord avec l'expérience.

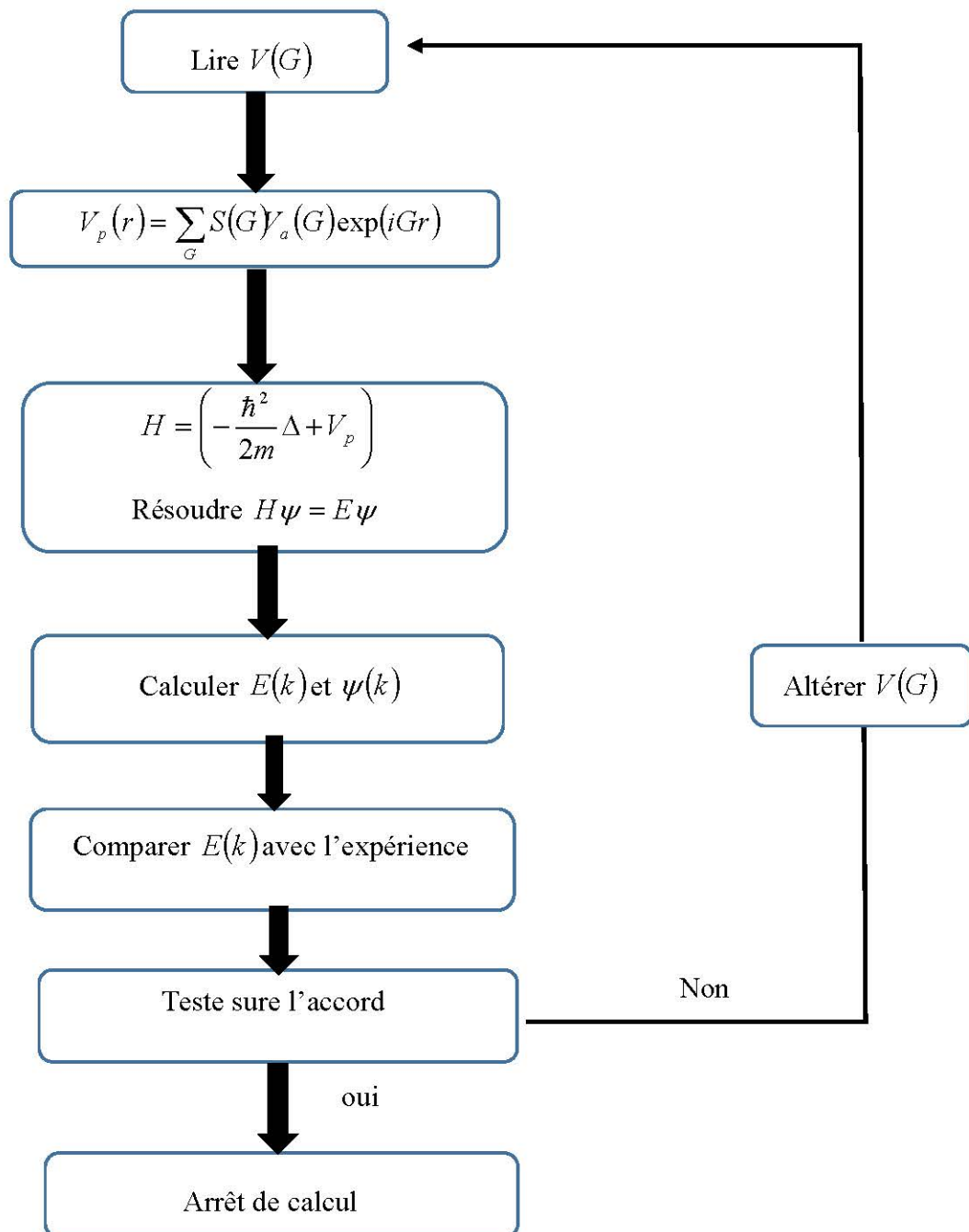


Figure II- 5 : l'organigramme d'E.P.M

II-8. Théorie des alliages semi-conducteurs :

La structure électronique des solides cristallins est basée sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau primitif. Que devient la structure de bande si le cristal n'est plus périodique ? Soit qu'il contient des impuretés occupant au hasard les sites du réseau où qu'il soit un alliage dont on peut faire varier la concentration relative de ses constituants, il peut être binaire, ternaire, quaternaire suivant qu'il renferme deux, trois ou quatre éléments, la symétrie de translation n'est plus parfaite et le désordre est primordial [16, 17]. Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physique (électronique, optique...), parmi ces approches : l'approximation du cristal virtuel (V. C. A). Mais l'approche E. P. M associée avec la VCA reste la plus simple et elle nous donne de bons résultats qui concordent mieux avec l'expérience [4].

II-8. 1. Approximation du cristal virtuel (V. C. A) :

Dans l'approximation du cristal virtuel, on considère que les distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre). Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin d'un alliage ternaire $A_xB_{1-x}C$ est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants constituant le cristal [18].

$$V(x) = xV_{AC} + (1-x)V_{BC} \quad (\text{II-20})$$

L'hamiltonien considéré dans la VCA est donné par :

$$H(x) = \frac{P^2}{2m} + V(x) \quad (\text{II-21})$$

Pour établir le calcul de la structure de bandes, il est nécessaire de construire le potentiel de l'alliage en fonction de la composition, en tenant compte de l'effet du désordre [18].

➤ Procédure de calcul de la propriété physique :

Le cristal ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction $(1-x)$, la valeur moyenne de la propriété physique F étant [19] :

$$F(x) = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (\text{II-22})$$

Les expériences révèlent que la constante du réseaux $a(x)$ de l'alliage ternaire est donnée par les concentrations moyennes de leur composés binaires [20]. Cette constante suit la loi de Vegard [21].

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{II-23})$$

a_{AC} : La constante de réseau du composé AC.

a_{BC} : La constante de réseau du composé BC.

Généralement le gap d'énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donné par [22] :

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} + bx(1-x) \quad (\text{II-24})$$

Avec :

E_{AC} : Le gap du composé AC.

E_{BC} : Le gap du composé BC.

b : Le paramètre de courbure (Bowling) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine de bowing est due à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire [22].

II-8. 2. Approximation du cristal virtuel amélioré (V. C. A. A) :

Le gap énergétique calculé par l'approche E. P. M couplé avec la V. C. A donne un paramètre de courbure déviant d'une valeur importante de celle fournie par l'expérience, ceci est dû au fait d'avoir négligé l'effet du désordre. Pour remédier à cela, on ajoute un terme correctif à l'hamiltonien appelé potentiel du désordre [11].

L'hamiltonien total du cristal par l'approche E. P. M combiné avec la V. C. A en tenant compte du désordre V. C. A. A est donné par [11, 23]:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_p(r) \quad (\text{II-25})$$

Avec :

$$V_p(r) = V_{CA}(r) + V_{dés}(r) \quad (\text{II-26})$$

Où :

$V_p(r)$: Le Potentiel du cristal.

$V_{CA}(r)$: Le potentiel périodique virtuel du cristal.

$V_{dés}(r)$: Le potentiel non périodique, il est dû à l'effet du désordre du cristal.

Pour une distribution particulière des molécules AC et BC dans le cristal, $V_{dés}$ s'écrit [22]:

$$V_{dés}(r) = (1-x) \sum_{jA} \Delta(r-R_j) + x \sum_{jB} \Delta(r-R_j) \quad (\text{II-27})$$

Où :

$$\Delta(r) = V_{AC}(r) - V_{BC}(r) \quad (\text{II-28})$$

j_A et j_B indiquent que la sommation est sur les sites des molécules AC et BC, respectivement.

Les facteurs de formes de notre alliage sont calculés selon l'expression :

$$V_{Be_xCd_{1-x}Se} = xV_{BeSe}(G) + (1-x)V_{CdSe}(G) - p[x(1-x)]^{1/2} [V_{BeSe}(G) - V_{CdSe}(G)] \quad (\text{II-29})$$

p : le paramètre ajustable.

Références :

- [1] E. Fermi, *Nuovo Cimento* **11**, 157 (1934).
- [2] H. J. Hellman, *J. Chem. Phys.* **3**, 61 (1935).
- [3] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [4] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer Series in Solid-State Science, Berlin (1988).
- [5] C. Escure, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (France), 2010.
- [6] S. F. Saad, Thèse de doctorat, Université de Sétif, (Algérie), 2010.
- [7] S. Chatterjee, Thèse de doctorat, University of Calcutta, 2012.
- [8] W. Kara Mohamed, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (Algérie), 2012.
- [9] S. Zerroug, Thèse de doctorat, Université de Sétif, (Algérie), 2012.
- [10] F. Mezrag, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (Algérie), 2012.
- [11] H. Larabi, Thèse de doctorat, Université de Sétif, (Algérie), 2010.
- [12] N. W. Ashcroft, *Phys. Lett*, **23**, 48 (1966).
- [13] M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 5668 (1982).
- [14] C. S. Wang and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **24**, 3417 (1981).
- [15] H. Aourag, Thèse de doctorat, Université d'Oran, (Algérie), 1990.
- [16] S. Ouendadji, Thèse de doctorat, Université d'Annaba, (Algérie), 2010.
- [17] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Ed. Dunod Université **287**, 325 (1983).
- [18] M. A. Monir, Thèse de doctorat, Université de Mascara (Algérie), 2016.
- [19] J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev* **36**. 3199 (1987).
- [20] N. Bouarissa, *Matter. Chem. Phys.* **72**. 387 (2001).
- [21] L. Vegard, *Z.Phys.* **5**. 17 (1921).
- [22] A. Bechiri, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine, (Algérie), 2006.
- [23] S. J. Lee, T. S. Kwon, K. Nahm, and C. K. Kim, *J. Phys. Condens. Matter* **2**. 3253 (1990).

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1- Introduction :

Les composés semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux très utiles pour les dispositifs optoélectroniques de haut performance tels que les diodes organiques électroluminescentes et les diodes laser opérant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. En outre, l'ionicté élevée de ces composés les rendent de bons candidats pour le couplage électro-optiques et électromécanique élevé [1, 2].

Le $Be_xCd_{1-x}Se$ est un alliage de Béryllium de Sélénium et de Cadmium de Sélénium. Il fait partie des semi-conducteurs II-VI qui est une structure cristallographique dite zinc-blende.

En combinant ces deux composés qui ont des propriétés physiques différentes, on peut obtenir l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$ avec des nouvelles propriétés qui sont intermédiaires entre celle de $CdSe$ et $BeSe$.

III-2- Etude des propriétés électroniques :

Dans ce travail, ce qui a été étudié des propriétés électroniques est réalisé en employant la méthode du pseudopotentiel empirique local, couplée avec l'approximation du cristal virtuel qui introduit l'effet du désordre compositionnel comme un potentiel effectif [3].

Le pseudopotentiel est défini comme étant une superposition linéaire des pseudopotentiels atomiques de la forme [4] :

$$V_p(r) = V_L(r) + V_{NL}(r) \quad (\text{III-1})$$

$V_L(r)$: La partie locale.

$V_{NL}(r)$: La partie non locale.

Dans nos calculs, on se contente de la partie locale de telle sorte qu'on na :

$$V_p(r) = V_L(r) = \sum_G V(G)S(G)e^{iGr} \quad (\text{III-2})$$

Où $V(G)$ sont les paramètres du pseudopotentiel ou les facteurs de forme.

La nature empirique de la méthode du pseudopotentiel consiste à ajuster les facteurs de forme, afin de réaliser l'accord le plus étroit des niveaux d'énergies calculés avec les valeurs théoriques [5].

Ces facteurs de forme, initialement pris de la théorie, sont ajustés par la méthode non linéaire des moindres carrés dont tous les paramètres sont optimisés sous un critère qui consiste à minimiser la moyenne de la racine carrée [6], de l'écart des niveaux d'énergie définissent par [4] :

$$\delta = \left[\sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{(m-n)} \right]^{1/2} \quad (\text{III-3})$$

δ doit être minimale.

$$\text{Où : } \Delta E_{ij} = E_{\text{exp}}^{ij} - E_{\text{cal}}^{ij} \quad (\text{III-4})$$

E_{exp}^{ij} et E_{cal}^{ij} sont respectivement les énergies mesurées et celles calculées entre le $i^{\text{ème}}$ état au vecteur d'onde ($k = k_i$) et le $j^{\text{ème}}$ état au vecteur d'onde ($k = k_j$) dans les m paires choisies (i, j), n étant le nombre des paramètres du pseudopotentiel empirique.

Les valeurs de départ de ces paramètres sont modifiés par itération jusqu'à minimisation de δ .

Les facteurs de formes du pseudopotentiel local symétriques et antisymétriques ainsi que les paramètres du réseau des composés semiconducteurs binaire *BeSe* et *CdSe* dans la phase zinc-blende sont ajustés et illustrés dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Facteurs de forme symétriques (V_s) et antisymétriques (V_A) ajustés en (Ryd) des matériaux semiconducteurs *BeSe* et *CdSe* dans la phase zinc blende ainsi que les paramètres du réseau a en (u. a) et en (A°).

Composé	Facteurs de formes (Ryd)						Paramètre du réseau a
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
BeSe	-0.296300	0.020000	0.137450	0.03965	0.040	-0.00902	9.7113 (u. a)
							5.139 (A°)
CdSe	-0.404199	0.174645	0.340923	0.1311	0.280	0.572395	11.4366 (u. a)
							6.052(A°)

III-2-1- Etude des gaps d'énergies de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$:

Le gap est largeur de la bande interdite, laquelle est l'intervalle d'énergies situé entre l'état de plus haute énergie de la bande de valence et l'état de plus basse énergie de la bande de conduction. Il y a deux types de gap, le gap direct et le gap indirect.

On remarque que l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$ a deux types des gaps énergétique sont : gap direct E_T^Γ , gaps indirects E_T^X et E_T^L .

Dans nos calculs les gaps d'énergies pour les composés binaire *CdSe* et *BeSe* pour la concentration Be : $x = [0-1]$ avec et sans désordre compositionnel sont présenter dans le tableau suivant.

Tableau III-2: Gaps énergétiques aux points Γ , X et L des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.

Matériaux	Gaps d'énergie (eV)					
	E_{Γ}^{Γ}		E_{Γ}^X		E_{Γ}^L	
	Autres	Cal.	Autres	Cal.	Autres	Cal.
CdSe	1.69 ^a 1.675 ^c	1.68774	3.875 ^b 4.37 ^c	3.87253	3.612 ^b	3.61119
Be _{0.1} Cd _{0.9} Se	-	2.32239* 1.09905**	-	4.34124* 3.35885**	-	4.23863* 3.13866**
Be _{0.3} Cd _{0.7} Se	-	3.61563* 1.72897**	-	5.02435* 3.78823**	-	5.37315* 3.80855**
Be _{0.5} Cd _{0.5} Se	-	4.87551* 2.86862**	-	5.29171* 4.36997**	-	6.14245* 4.80694**
Be _{0.7} Cd _{0.3} Se	-	5.89242* 4.33521**	-	5.0836* 4.74961**	-	6.22749* 5.74247**
Be _{0.9} Cd _{0.1} Se	-	6.16387* 5.8577**	-	4.35659* 4.57333**	-	5.19555* 5.88377**
BeSe	5.6 ^c 5.5 ^{d,e}	5.50603	4-4.5 ^c 3.71 ^d 3.61 ^e	3.7728	4.01 ^d 4.88 ^e	4.05263

* : Nos calculs sans désordre.

** : Nos calculs avec désordre.

(a) Réf [7]

(b) Réf [8]

(c) Réf [9]

(d) Réf [10]

(e) Réf [11]

En utilisant nos facteurs de forme, nous avons trouvé des gaps d'énergies qui sont en bon accord avec les autres valeurs disponibles qui sont illustrés dans ce tableau.

La variation des gaps d'énergie de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$ en fonction de la concentration x de Béryllium, à partir de $CdSe$ (x=0) vers $BeSe$ (x=1) avec et sans désordre compositionnel sont présenter dans les figures III.1, III.2, III.3, III.4 et III.5.

A partir des figures on peut dire que les courbes des gap énergétiques (gap direct E_L^L , gaps indirects E_{Γ}^X et E_{Γ}^L), sont presque identique et non linéaires en fonction de la concentration x de Béryllium.

Les expressions analytiques pour E_{Γ}^{Γ} son comme suite :

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(\text{eV}) = 1.42267 + 9.58437x - 5.05456x^2 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{III-5})$$

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(\text{eV}) = 1.11584 + 2.09694x + 3.00002x^2 \quad (\text{VCAA}) \quad (\text{III-6})$$

L'unité du gap d'énergie est : (eV).

D'après l'équation (III-5) et (III-6), on remarque que lorsqu'on prenant en compte de l'effet du désordre compositionnel (VCA) ($p=0$), le paramètre de courbure est égale à ($c = -5.05456$ eV), alors qu'on utilise la VCAA le bowing devient égal ($c = 3.00002$ eV) pour un paramètre ajustable $p=0.54964117$. Cette valeur obtenue en très bon accord avec la valeur de bowing expérimental qui égale à (3 eV) [12].

Nous présentons la variation du gap d'énergie fondamental en fonction de la concentration x de Béryllium dans la figure III-1.

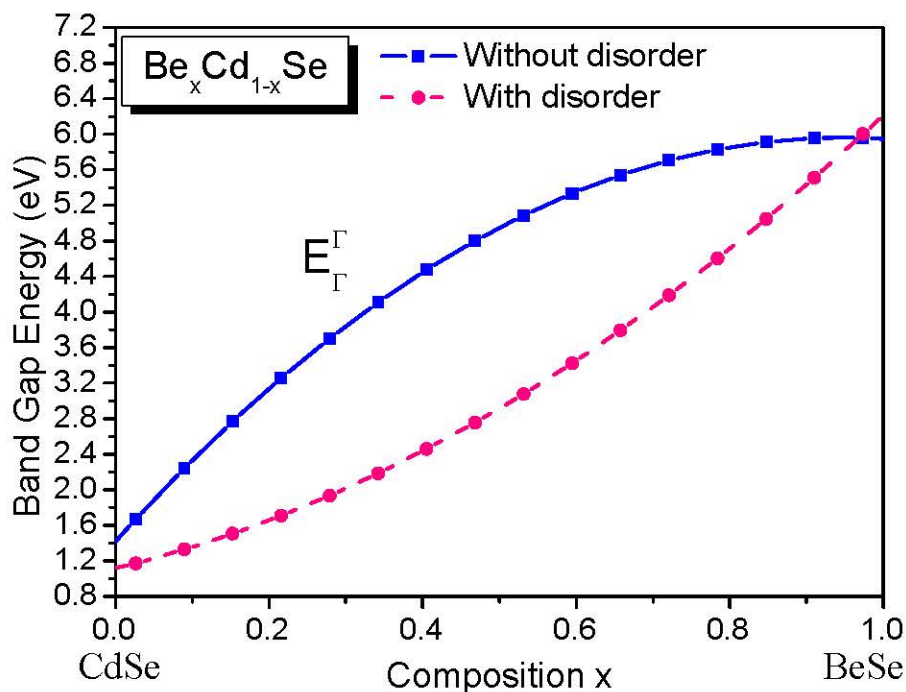


Figure III-1 : Variation du gap E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $\text{Be}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

On note que le gap d'énergie fondamental augmente non linéairement avec l'augmentation de la concentration x de Béryllium à travers les équations (III-5), (III-6) sans et avec désordre, l'effet de désordre est très clair et on ne peut pas le négliger.

Les figures III-2 et III-3 représentent la variation des gaps d'énergie indirect E_{Γ}^{X} et E_{Γ}^{L} en fonction de la concentration x de Béryllium en allant de 0 à 1, avec et sans désordre compositionnel.

On note que :

- ✓ Les deux figures sont presque similaires.
- ✓ Les gaps d'énergies indirect E_{Γ}^L et E_{Γ}^X varies non linéairement en fonction de la concentration x de Béryllium.
- ✓ L'effet de désordre est très clair et on ne peut pas le négliger.

On remarque que :

- Lorsqu'on néglige l'effet du désordre le gap E_{Γ}^L augmente jusqu'à la concentration $x=0.5$ et puis il diminue. Et avec l'effet du désordre la concentration de diminution augmente presque à $x=0.85$ de Béryllium.
- Lorsqu'on néglige l'effet du désordre le gap E_{Γ}^X augmente jusqu'à la concentration $x=0.5$ et ensuite il diminue. Et avec l'effet du désordre la concentration de diminution augmente presque à $x=0.7$ de Béryllium.

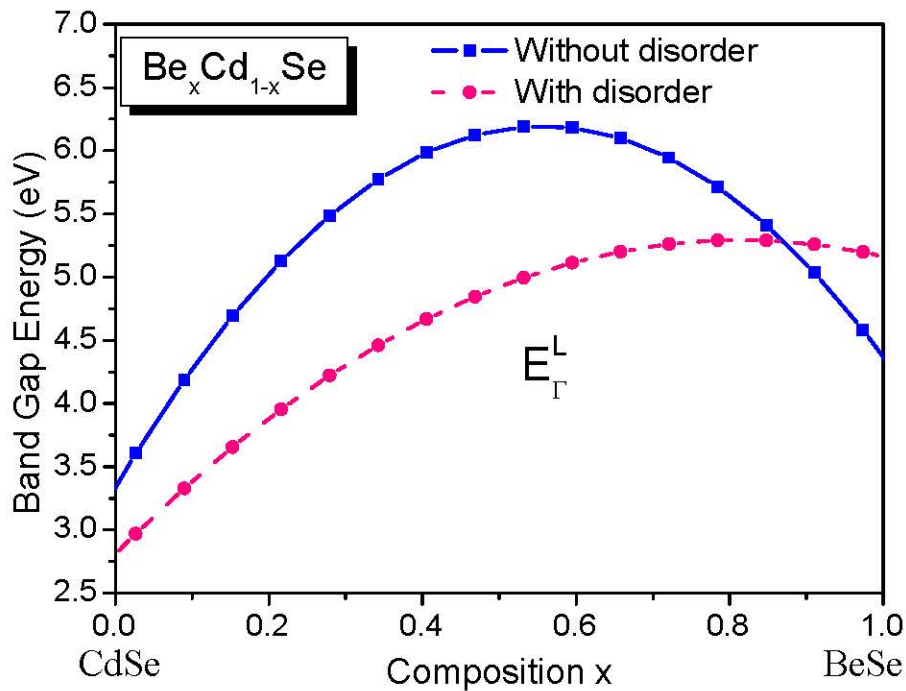


Figure III-2: Variation du gap E_{Γ}^L en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_x Cd_{1-x} Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

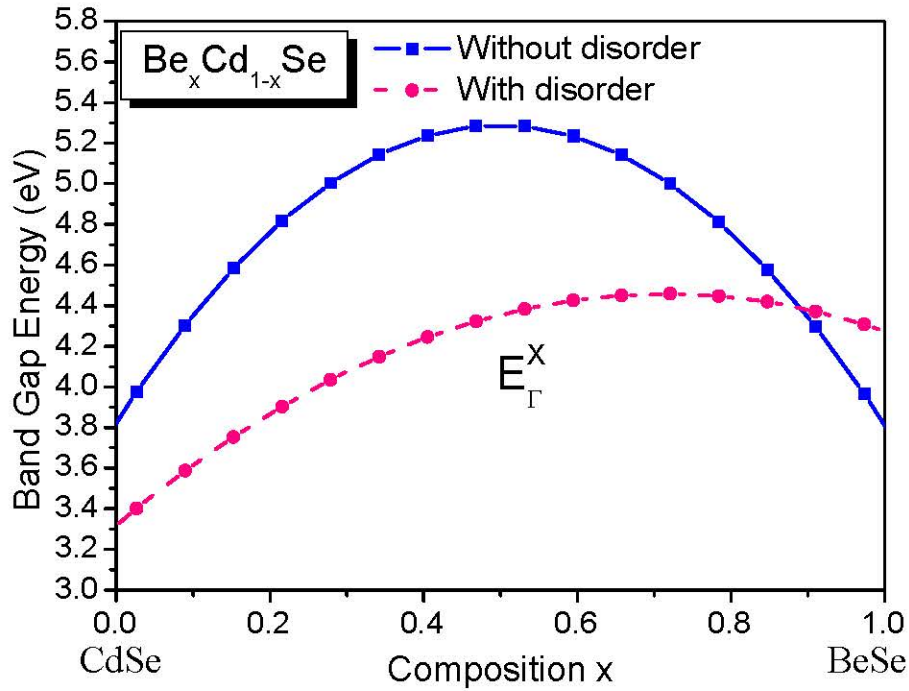


Figure III-3: Variation du gap E_{Γ}^X en fonction de la concentration "x" de Beryllium des alliages ternaires $Be_x Cd_{1-x} Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

Les interpolations quadratiques des courbes E_{Γ}^X et E_{Γ}^L sont ajustées selon les expressions analytiques suivantes :

$$E_{\Gamma}^X(\text{eV}) = 3.82611 + 5.86375x - 5.8734x^2 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{III-7})$$

$$E_{\Gamma}^L(\text{eV}) = 3.31941 + 3.18827x - 2.23121x^2 \quad (\text{VCAA}) \quad (\text{III-8})$$

$$E_{\Gamma}^L(\text{eV}) = 3.34152 + 10.26727x - 9.23363x^2 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{III-9})$$

$$E_{\Gamma}^L(\text{eV}) = 2.81246 + 6.09444x - 3.74214x^2 \quad (\text{VCAA}) \quad (\text{III-10})$$

On constate que lorsqu'on tient compte l'effet du désordre les paramètres de courbure augmentent et reste négatifs. Même constatation a été faite pour les gaps énergétiques E_{Γ}^X et E_{Γ}^L (figures : III-4 et III-5) et leurs interpolations quadratiques (équations III-11 – III-14).

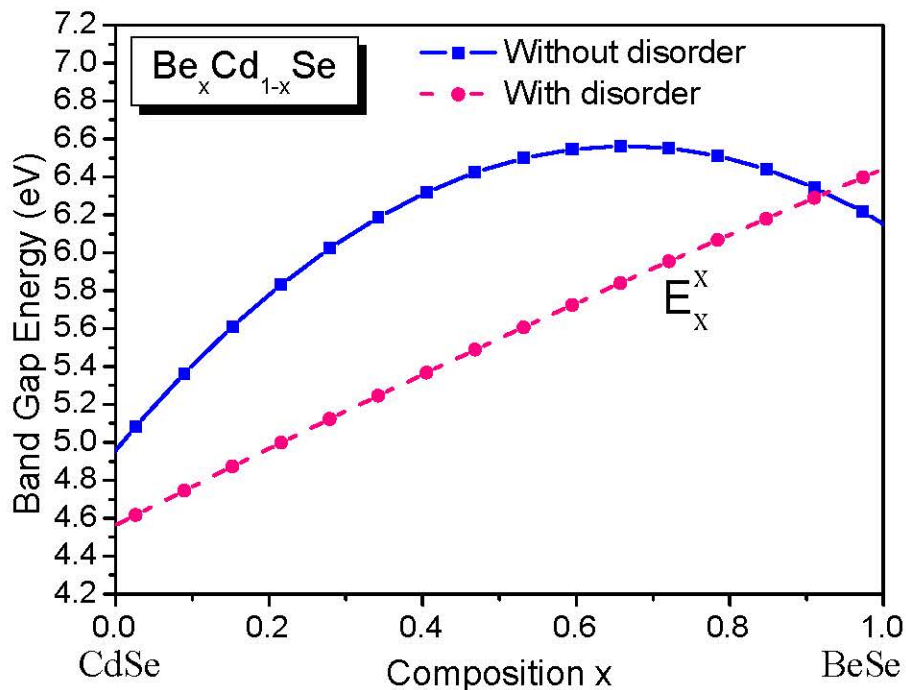


Figure III-4: Variation du gap d'énergie E_X^X en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

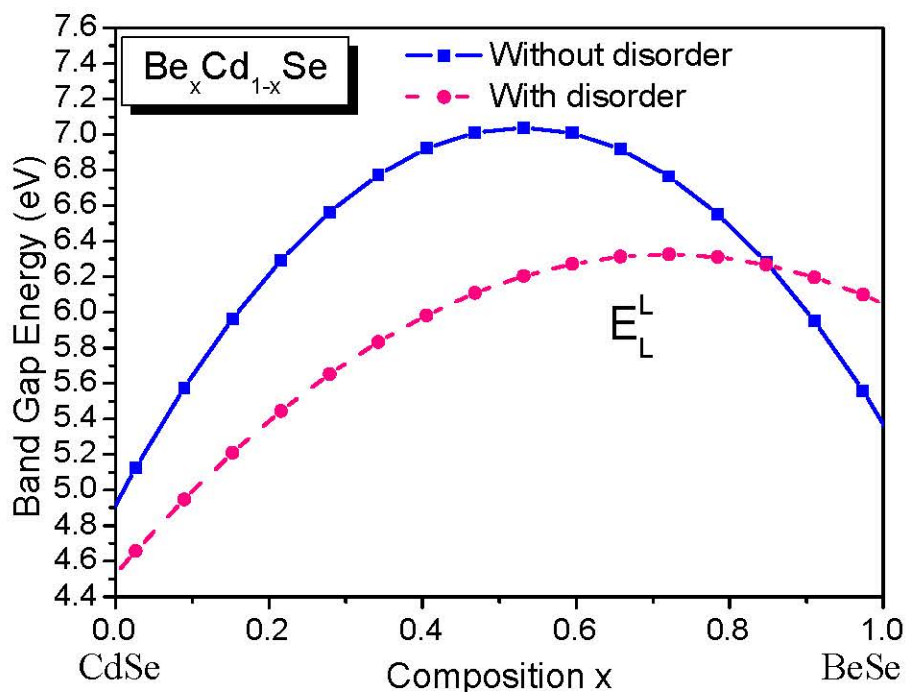


Figure III-5: Variation du gap d'énergie E_L^L en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

$$E_X^X(\text{eV}) = 4.96079 + 4.82381x - 3.62941x^2 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{III-11})$$

$$E_X^X(\text{eV}) = 4.56218 + 2.06183x - 0.18096x^2 \quad (\text{VCAA}) \quad (\text{III-12})$$

$$E_L^L(\text{eV}) = 3.3415 + 10.2673x - 9.2336x^2 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{III-13})$$

$$E_L^L(\text{eV}) = 2.8125 + 6.0944x - 3.7421x^2 \quad (\text{VCAA}) \quad (\text{III-14})$$

Les figures III-6 et III-7 représentent la variation des gaps directs E_T^Γ , gaps indirects E_T^X et E_T^L en fonction de la concentration x de Béryllium de l'alliage ternaire $\text{Be}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ sans et avec désordre compositionnel, respectivement.

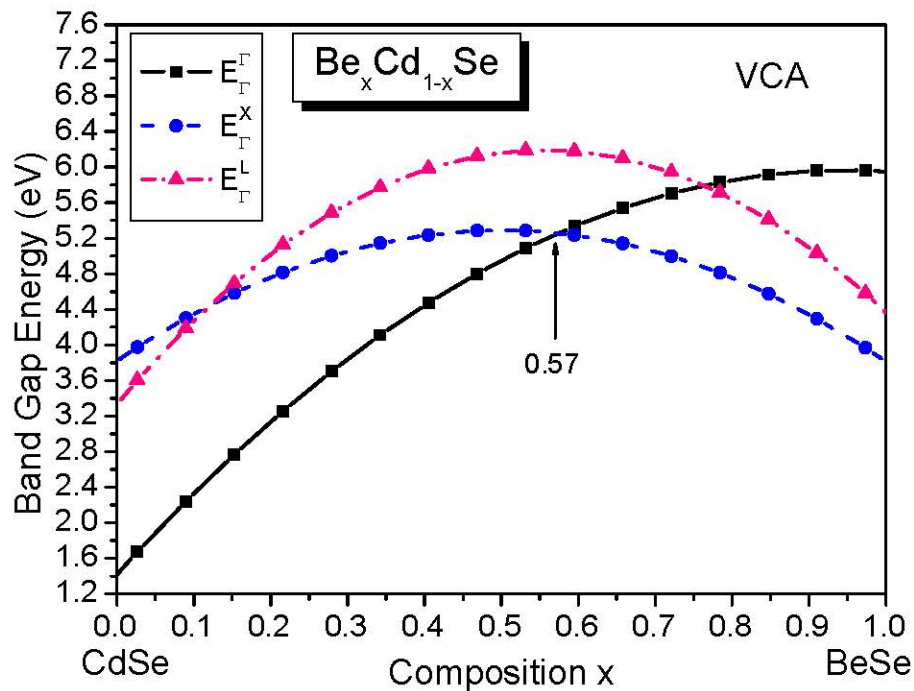


Figure III-6: Gaps d'énergies direct et indirects en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $\text{Be}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ calculés sans tenant compte de l'effet du désordre compositionnel.

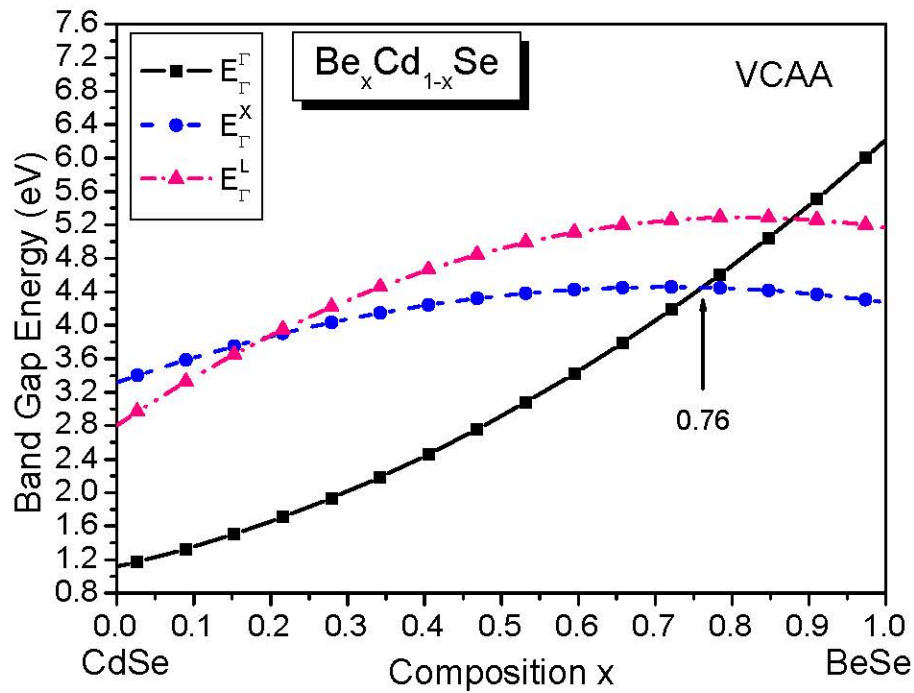


Figure III-7: Gaps d'énergies directs et indirects en fonction de la concentration "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ calculés en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel.

On constate que :

- ✓ Ces gaps d'énergies presque augmentent non linéairement avec l'augmentation de la concentration x de Béryllium.
- ✓ Il y a une transition entre le gap direct E_{Γ}^{Γ} et le gap indirect E_{Γ}^X à $x=0.57$ de Béryllium sans désordre (VCA), mais cette valeur augmente jusqu'à $x=0.76$ de Béryllium avec désordre (VCAA).

Il faut signaler qu'il y a un gap entre la première et la deuxième bande de valence au point de haute symétrie "X". Ce gap est appelé le gap antisymétrique. Nos calculs de ce gap antisymétrique pour les alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ sont présentés dans le tableau III-3 avec et sans désordre compositionnel.

Tableau III-3: Gap antisymétrique des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.

Matériaux	Energie $E^X_{(2-1)v}$ (eV)
CdSe	8.35281
$Be_{0.1}Cd_{0.9}Se$	7.57802 [*] 8.91721 ^{**}
$Be_{0.3}Cd_{0.7}Se$	6.23085 [*] 8.04071 ^{**}
$Be_{0.5}Cd_{0.5}Se$	5.12293 [*] 6.82112 ^{**}
$Be_{0.7}Cd_{0.3}Se$	4.13762 [*] 5.52379 ^{**}
$Be_{0.9}Cd_{0.1}Se$	2.98856 [*] 4.02758 ^{**}
BeSe	2.16326

* Nos calculs sans désordre

** Nos calculs avec désordre

La figure III-8 illustre la variation du gap antisymétrique d'énergie en fonction de la composition x de Béryllium de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans désordre compositionnel. On constate qu'il y a une diminution considérable non linéaire du gap antisymétrique d'énergie en fonction de la composition x de Béryllium. On remarque aussi que l'effet du désordre est très clair et on ne peut pas le négliger.

Il a été rapporté dans la littérature que le gap antisymétrique (le gap entre la 1^{ère} et la 2^{ème} bande de valence au point X) est considéré comme une mesure qualitative de l'ionicité du cristal. Ce gap est relié à la différence des potentiels des cations et anions. Cette hypothèse a été confirmée par la proposition de Chelikowsky et *al.* [13] ainsi que les résultats trouvés par Bouarissa et *al.* [14]. On constate que le composant $CdSe$ plus ionique que le $BeSe$.

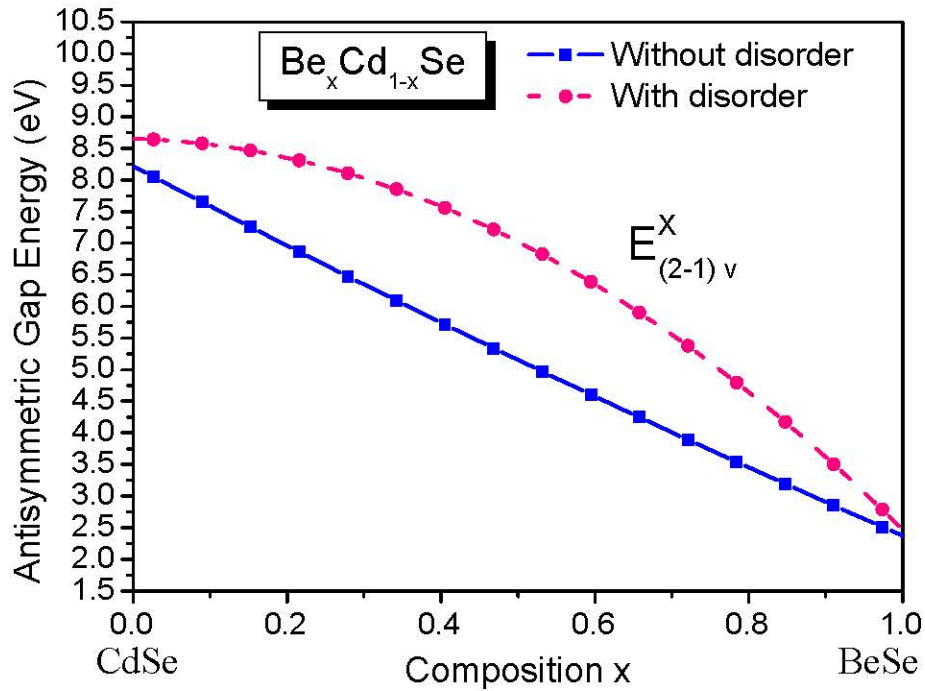


Figure III-8: Variation du gap antisymétrique d'énergie $E_{(2-1)v}^X$, en fonction de la composition "x" de Béryllium des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

Les expressions analytiques de gap antisymétrique des alliages ternaires avec et sans désordre qui nous permet de tracer la courbe du gap antisymétrique sont :

$$E_{(2-1)v}^X (\text{eV}) = 8.21705 - 6.39316x + 0.54851x^2 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{III-15})$$

$$E_{(2-1)v}^X (\text{eV}) = 8.65463 - 0.32645x + 5.85361x^2 \quad (\text{VCAA}) \quad (\text{III-16})$$

Le gap d'énergie entre la première et la quatrième bande de valence au point Γ est représenté dans le tableau III-4 des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$. On remarque que le gap pour $BeSe$ est plus élevé que celui de $CdSe$.

Tableau III-4: Largeur de la bande de valence au point Γ des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.

Matériaux	Energie $E_{(1-4)v}^{\Gamma}$ (eV)
CdSe	12.75621
$Be_{0.1}Cd_{0.9}Se$	12.20563 [*] 13.59034 ^{**}
$Be_{0.3}Cd_{0.7}Se$	11.44095 [*] 13.21044 ^{**}
$Be_{0.5}Cd_{0.5}Se$	11.16394 [*] 12.61547 ^{**}
$Be_{0.7}Cd_{0.3}Se$	11.43936 [*] 12.22452 ^{**}
$Be_{0.9}Cd_{0.1}Se$	12.41221 [*] 12.39577 ^{**}
BeSe	13.24802

*Nos calculs sans désordre

**Nos calculs avec désordre

La figure III-9 présente la variation de la largeur de bandes de valence $E_{(1-4)v}^{\Gamma}$ en fonction de la concentration x de Béryllium de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$ avec et sans désordre compositionnel. On constate qu'il y a une diminution non linéaire de la largeur de bandes de valence en fonction de la composition x de Béryllium de l'alliage ternaire avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel. On suggère à cet effet, la décroissance du caractère ionique et l'apparition du caractère covalent. On remarque aussi que l'effet du désordre est clair et on ne peut pas le négliger.

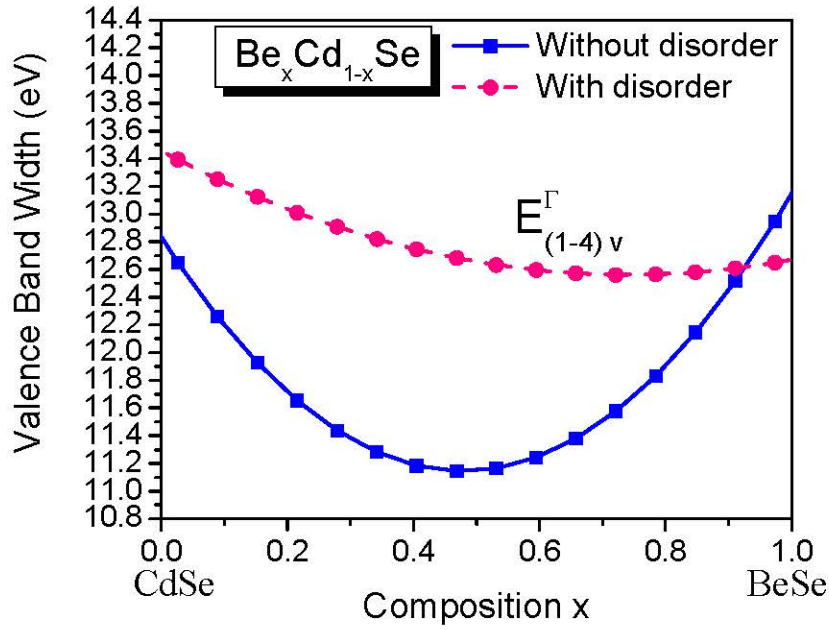


Figure III-9: Variation de la largeur de bandes de valence $E_{(1-4)v}^{\Gamma}$ en fonction de la composition "x" de Beryllium des alliages ternaires $Be_x Cd_{1-x} Se$ avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

Les expressions analytiques de gap $E_{(1-4)v}^{\Gamma}$ des alliages ternaires avec et sans désordre compositionnel qui nous permet de tracer la courbe de la variation de la largeur de bandes de valence $E_{(1-4)v}^{\Gamma}$ sont :

$$E_{(1-4)v}^{\Gamma}(\text{eV}) = 12.82972 - 7.03819x + 7.3516x^2 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{III-17})$$

$$E_{(1-4)v}^{\Gamma}(\text{eV}) = 13.45504 - 2.41507x + 1.63088x^2 \quad (\text{VCAA}) \quad (\text{III-18})$$

III-2-2-Etude des structures de bandes électroniques de l'alliage ternaire $Be_x Cd_{1-x} Se$:

Les figures III-10 et III-11 représentent les bandes d'énergies des composés binaires $CdSe$ et $BeSe$ respectivement. La structure de bandes électronique de l'alliage ternaire $Be_x Cd_{1-x} Se$ est calculée aux points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin, pour quelques valeurs de la concentration "x" de Beryllium, avec et sans désordre compositionnel.

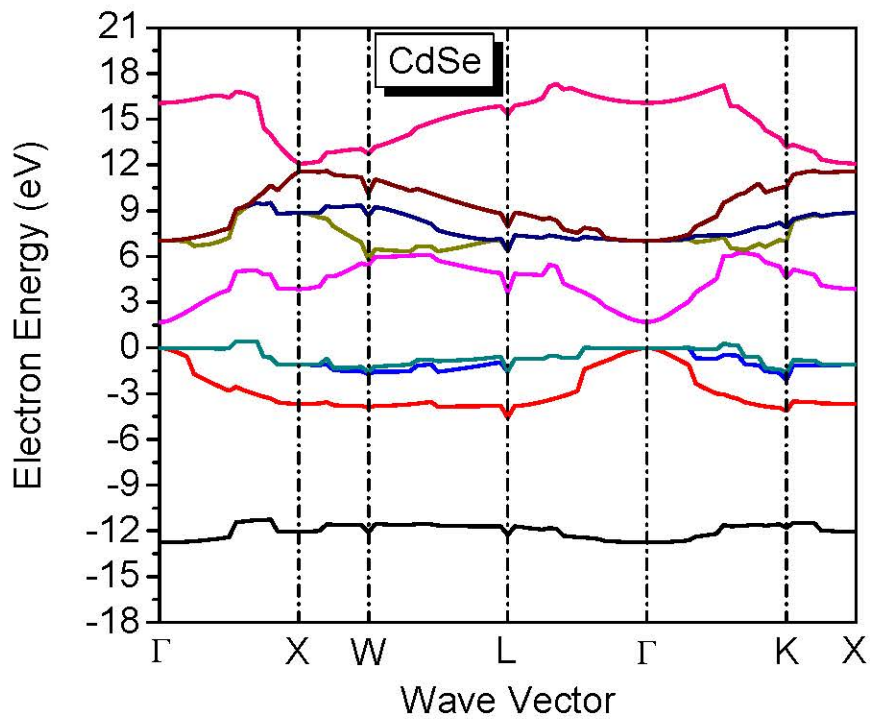


Figure III-10: Structure de bande électronique de la composition binaire CdSe.

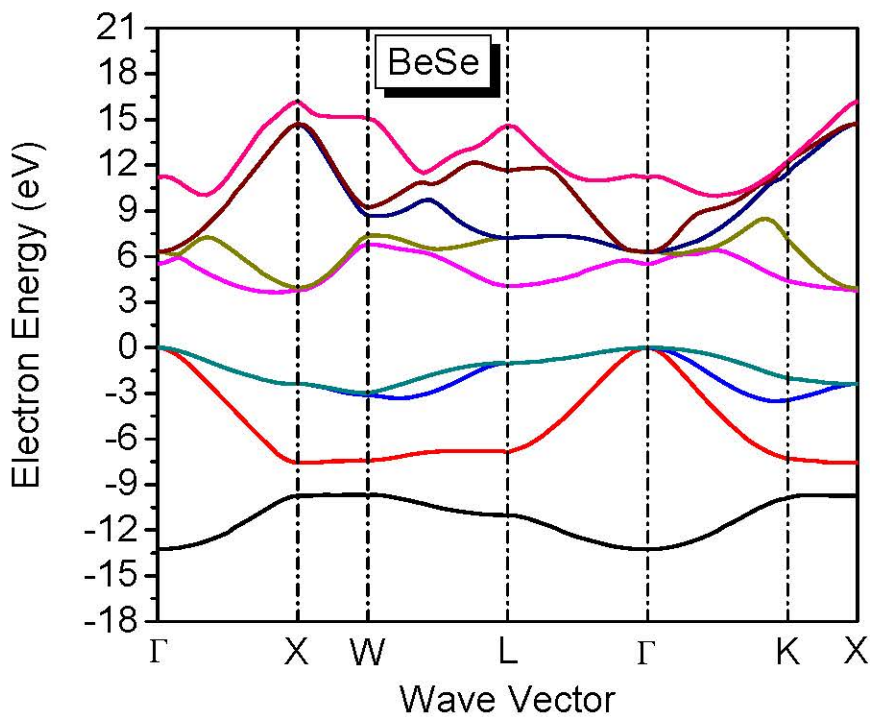


Figure III-11: Structure de bande électronique de la composition binaire BeSe.

On note que :

- Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ dans la figure III-10, donc on constate que le *CdSe* a un gap direct.
- Le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X dans la figure III-11, donc on constate que le *BeSe* a un gap indirect.

Les valeurs des gaps d'énergie obtenues dans les figures III-10 et III-11 confirment les valeurs illustrent dans le tableau III-2 qui sont en bon accord avec l'expérience.

On remarque aussi dans les deux figures, que les bandes de valences sont moins dispersives que celles de conduction, alors les électrons des bandes de conduction sont plus délocalisés.

Le tableau III-5 présente la variation du gap antisymétrique $E^X_{(2-1)v}$ et l'ionicté des composants binaires *BeSe*, *CdSe* et leurs alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$. Les valeurs du gap antisymétrique des composés binaires *CdSe* et *BeSe* sont respectivement 8.35281 eV et 2.16326 eV, l'ionicté de l'alliage diminue avec l'augmentation de la concentration "x" de Beryllium, donc le *CdSe* est plus ionique que le *BeSe*. On remarque aussi que l'effet du désordre augmente le gap antisymétrique ce qui signifie que l'effet du désordre augmente l'ionicté.

Tableau III-5: Variation du gap antisymétrique $E^X_{(2-1)v}$ et l'ionicté des composants binaires *BeSe*, *CdSe* et leurs alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.

Matériaux	Energie $E^X_{(2-1)v}$ (eV)	Ionicté
CdSe	8.35281	0.699 ^a , 0.841 ^b , 0.74 ^c
Be _{0.1} Cd _{0.9} Se	7.57802 ^{**} 8.91721 ^{***}	—
Be _{0.3} Cd _{0.7} Se	6.23085 ^{**} 8.04071 ^{***}	—
Be _{0.5} Cd _{0.5} Se	5.12293 ^{**} 6.82112 ^{***}	—
Be _{0.7} Cd _{0.3} Se	4.13762 ^{**} 5.52379 ^{***}	—
Be _{0.9} Cd _{0.1} Se	2.98856 ^{**} 4.02758 ^{***}	—
BeSe	2.16326	0.261 ^a , 0.420 ^b

^{**} Nos calculs sans désordre

^{***} Nos calculs avec désordre

(a) Réf. [15]

(b) Réf. [16]

(c) Réf. [17]

Les figures III-12 jusqu'à III-16 représentent les structures de bandes électroniques de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$ pour certaines concentrations ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) de Béryllium dans les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin avec et sans désordre. On prend le maximum de la bande de valence comme une référence du zéro d'énergie.

- ✓ Les figures III-12, III-13 et III-14 illustrent que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ , donc les alliages ternaires semi-conducteurs $Be_{0.1}Cd_{0.9}Se$, $Be_{0.3}Cd_{0.7}Se$ et $Be_{0.5}Cd_{0.5}Se$ ont un gap direct.
- ✓ Sans l'effet du désordre la figure III-15 illustre que le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X, alors notre alliage $Be_{0.7}Cd_{0.3}Se$ a un gap indirect. Mais avec l'effet du désordre l'alliage ternaire $Be_{0.7}Cd_{0.3}Se$ a un gap direct au point Γ .
- ✓ Dans la figure III-16 le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X avec et sans désordre, alors l'alliage ternaire $Be_{0.9}Cd_{0.1}Se$ a un gap indirect.

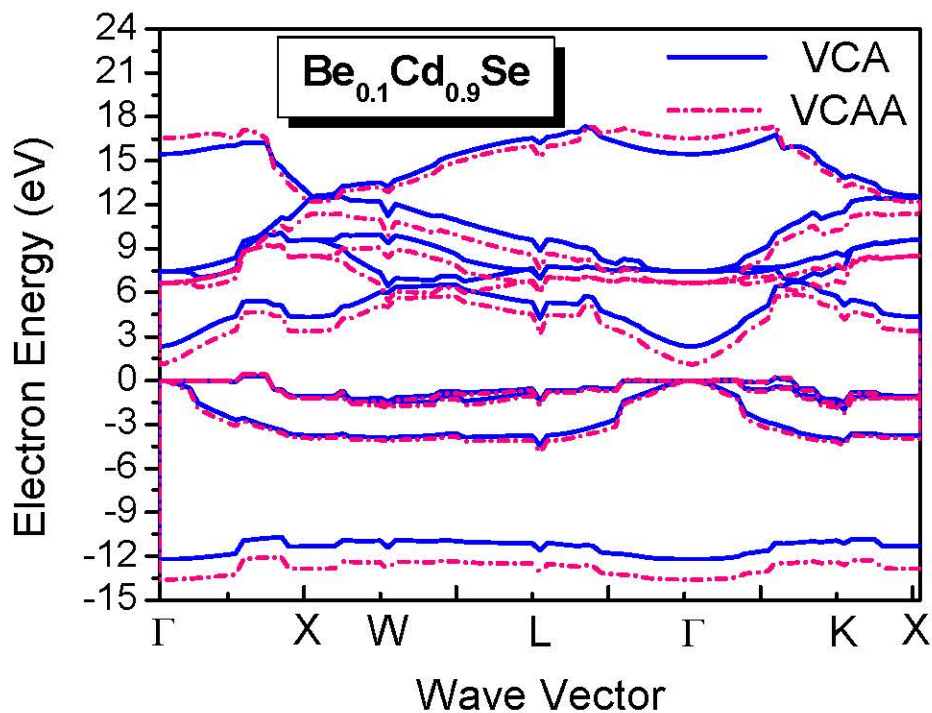


Figure III-12: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $Be_{0.1}Cd_{0.9}Se$.

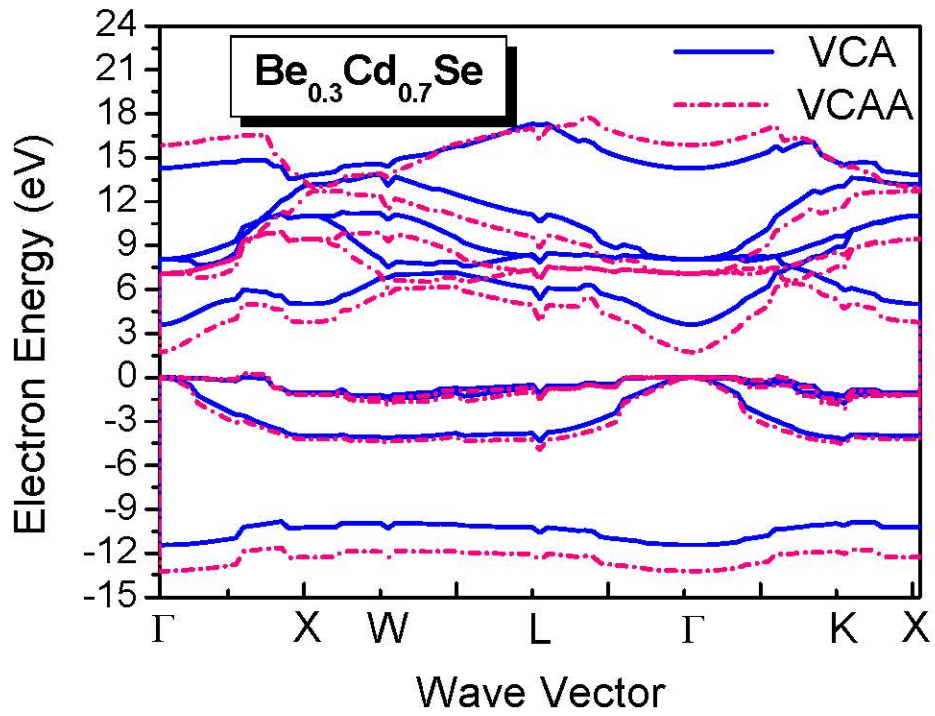


Figure III-13: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $\text{Be}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Se}$.

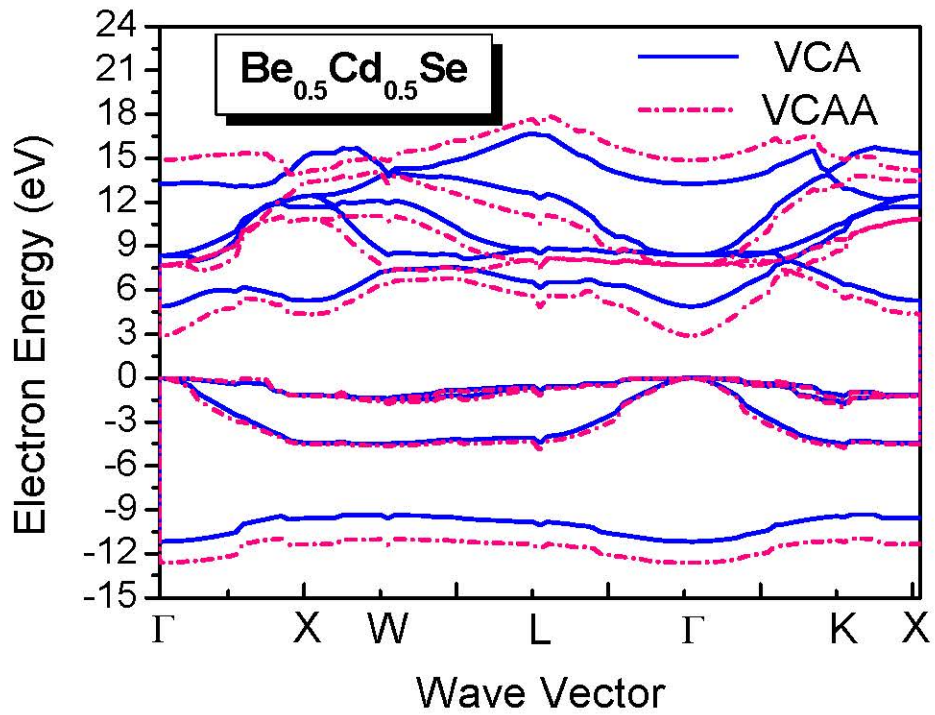


Figure III-14: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $\text{Be}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$.

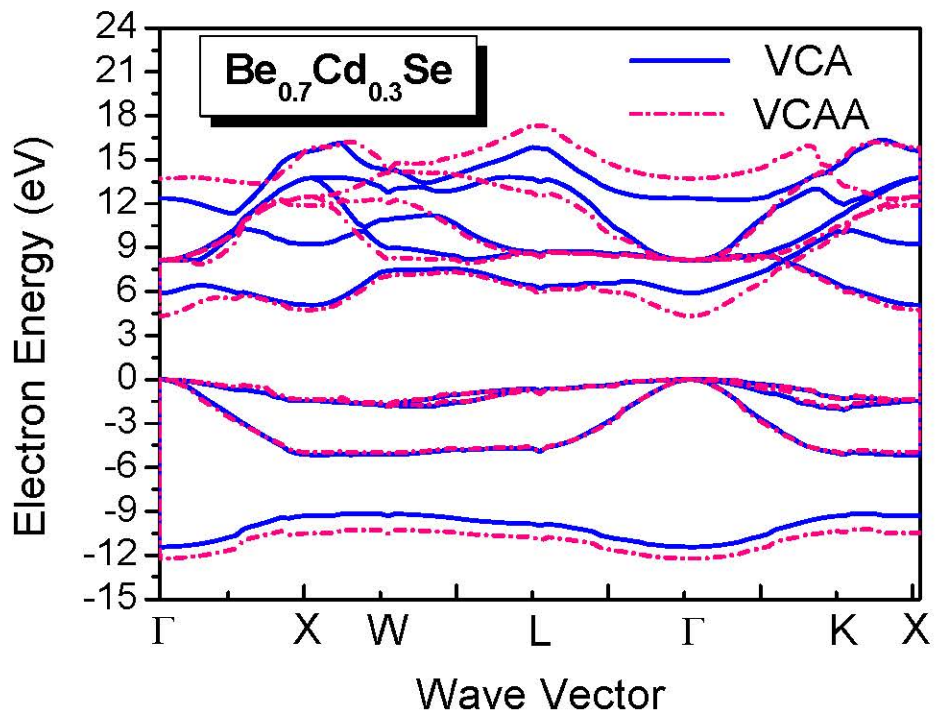


Figure III-15: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $\text{Be}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Se}$.

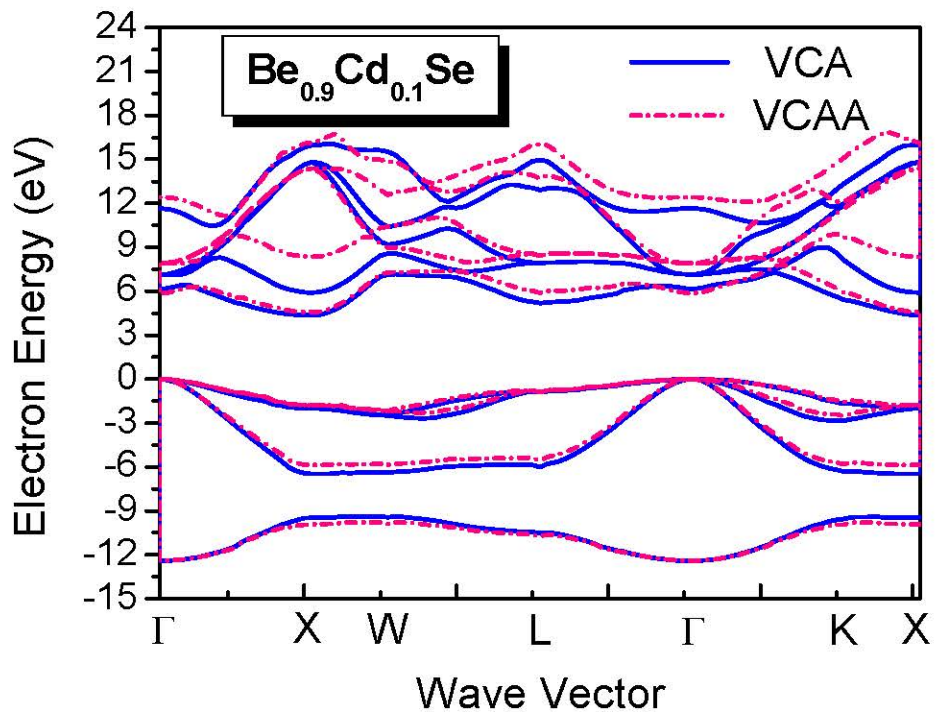


Figure III-16: Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $\text{Be}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$.

On remarque que :

- Lorsqu'on augmente la concentration de Béryllium le gap entre la 4^{ème} bande de valence et la 1^{ère} bande de conduction au point Γ augmente aussi. Mais l'effet du désordre fait diminuer le niveau de la 1^{ère} bande et augmenter la dernière bande de conduction au point Γ
- L'effet du désordre fait diminuer le niveau de la 1^{ère} bande de valence c. à. d l'augmentation d'ionicité de ces alliages.

III.2.3. L'effet de la concentration sur les structures de bandes :

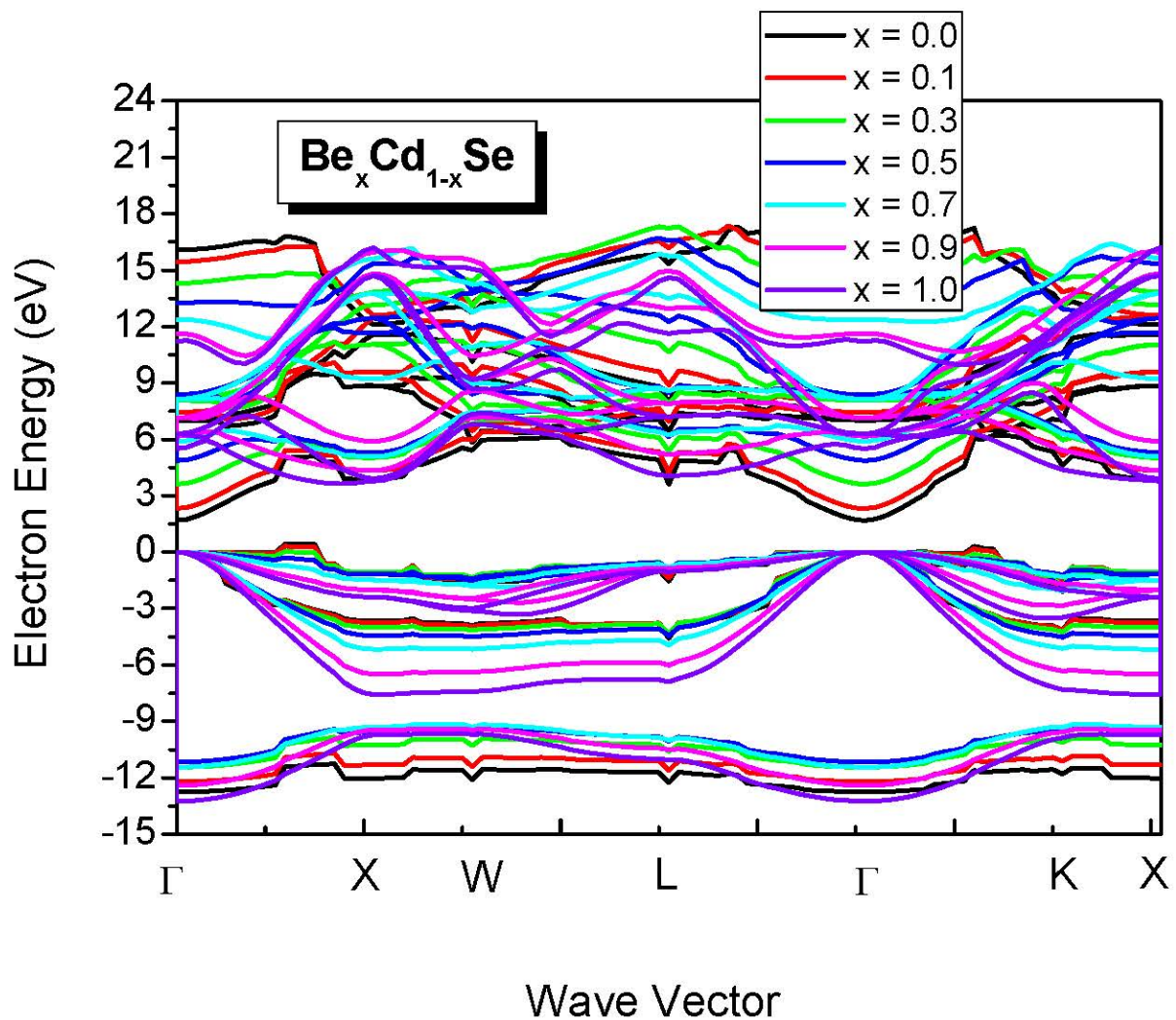


Figure III-17: Effet de la concentration " x " de Béryllium sur les structures de bandes des alliages ternaires $Be_xCd_{1-x}Se$.

La figure III-17 représente les structures de bandes de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$ avec les variations de la composition $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ et 1.0 de Béryllium. On observe que l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$

reste à gap direct pour les concentrations x moins de 0.5 de Béryllium. Pour des concentrations supérieures à cette dernière, le gap devient indirect.

Nous avons noté que la présence de Béryllium déplace toutes les bandes. L'effet de la concentration x est très important sur les bandes de conduction ou cette dernière se décalent vers là-haut c.à.d. les minimums de bandes de conduction au point Γ s'élèvent, ce qui conduit à l'augmentation des gaps fondamentaux.

D'autre part, les bandes de valence aussi se décalent vers là-haut comme les bande de conduction cela signifie que l'effet de la composition x de Béryllium affecte le gap antisymétrique ce qui conduit à la variation de l'ionicté. Cet effet est très important sur les bandes et on ne peut pas le négligé.

Références :

- [1] S. Benyettou, Thèse de doctorat, Université de Biskra (Algérie), 2016.
- [2] S. Kasap, P. Capper (Eds), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials (2007).
- [3] F. Mezrag, W. Kara Mohamed and N. Bouarissa, Phys. Rev. B **405**, 2272 (2010).
- [4] A. Bechiri, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine (Algérie), 2006.
- [5] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer Series in Solid-State Science, Berlin (1988).
- [6] F. Mezrag, N. Bouarissa, M. Boucenna and L. Hannachi. Phys. Scr. **82**, 035702 (2010).
- [7] K. Ichino, Y.-H. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, J. Cryst. Growth. **117**, 527 (1992).
- [8] L. W. Wang, A. Zunger, Phys. Rev. B **51**, 17398 (1995).
- [9] S. Adachi, Proprieties of semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, Ed. John Wiley & Sons (2009).
- [10] F. Benkabou, Modern Physics Letters B **19**, 849 (2005).
- [11] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, M. Cardona, V. Wagener, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard and M. Keim, Phys. Rev. B **59**, 10071 (1999).
- [12] S. Adachi, Proprieties of semiconductor Alloys: Gtoup-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Ed. John Wiley & Sons (2009).
- [13] J. R. Chelikowsky, T. J. Wagner A. Tin and J. H. Weaver, Phys. Rev. B **40**, 9644 (1989).
- [14] N. Bouarissa, R. N. West and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) **188**, 723 (1995).
- [15] J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press, New York(1973).
- [16] N. E. Christensen, S. Satpathy, and Z. Pawlowska, Phys. Rev. B **36**, 1032 (1987).
- [17] W. A. Harrison, Phys. Rev. B **8**, 4487 (1973).

Conclusion générale

Conclusion générale :

Notre travail porte sur l'étude de quelques propriétés électroniques : les gaps d'énergies, les gaps antisymétriques et les structures de bandes des semiconducteurs binaires II-VI : $CdSe$, $BeSe$ et leur alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$.

Dans cette étude, on utilise la méthode de pseudo-potentiel empirique associée avec l'approximation de cristal virtuel avec et sans désordre compositionnel.

Nous avons calculé les gaps d'énergies directs E_{Γ}^{Γ} , E_{X}^X , E_{L}^L , et indirects E_{Γ}^L , E_{Γ}^X en fonction de la composition x de Béryllium. Nous trouvons que :

- Les gaps d'énergies E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X et E_{X}^X augmentent d'une façon non linéaire avec l'augmentation de la concentration de Béryllium.

- Il y a une diminution non linéaire de la variation du gap antisymétrique d'énergie $E_{(1-2)v}^X$, et une diminution suivie d'une augmentation de la variation de la largeur de bandes de valence $E_{(1-4)v}^{\Gamma}$ avec l'augmentation de la concentration de Béryllium avec le désordre compositionnel. Mais lorsqu'on tient compte l'effet du désordre, il y a seulement une diminution avec l'augmentation de la concentration de Béryllium d'une part, et d'autre part, il y a une augmentation jusqu'à une valeur précise puis une diminution avec l'augmentation de la concentration de Béryllium pour les gaps d'énergie E_{Γ}^L et E_{L}^L avec et sans désordre compositionnel.

Nous avons aperçus qu'il y a une transition entre le gap direct E_{Γ}^{Γ} et le gap indirect E_{Γ}^X à $x = 0.57$ de béryllium sans désordre (V.C.A) et à $x = 0.76$ de béryllium avec désordre (V.C.A.A).

Nous avons déterminé les structures de bandes des composés $CdSe$ et $BeSe$. Nous avons déduit que le composé $CdSe$ est plus ionique que le composé $BeSe$. Aussi nous avons déterminé les structures de bandes de l'alliage ternaire $Be_xCd_{1-x}Se$ le long des points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin.

Une attention particulière a été accentuée sur l'effet du désordre sur les propriétés électroniques. Nous notons que cet effet est très clair pour les gaps d'énergie direct E_{Γ}^{Γ} , et indirect E_{Γ}^L , E_{Γ}^X , et les structures de bandes énergétique antisymétrique $E_{(1-2)v}^X$ et la largeur des bandes de valence $E_{(1-4)v}^{\Gamma}$.