

République Algérienne Démocratique et Populaire
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Larbi 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 et ses applications

THEME

Effet du Zinc sur la densité de charge électronique de l'alliage ternaire (Zn, Hg) Te

Présenté par :

Yamina Mahdjoub

Zina Zerfaoui

Devant le jury

Toufik Ziar

M.C.A

Univ. Tébessa

Président

Abderrachid Bechiri

Professeur

Univ. Tébessa

Rapporteur

Mohamed El-Hadi Mansour

M.A.A

Univ. Tébessa

Examineur

Soutenue le jeudi 25 mai 2017 à 11:30

République Algérienne Démocratique et Populaire
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Larbi 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 et ses applications

THEME

**Effet du Zinc sur la densité
de charge électronique de l'alliage
ternaire (Zn, Hg) Te**

Présenté par :

Yamina Mahdjoub

Zina Zerfaoui

Devant le jury

Toufik Ziar

M.C.A

Univ. Tébessa

Président

Abderrachid Bechiri

Professeur

Univ. Tébessa

Rapporteur

Mohamed El-Hadi Mansour

M.A.A

Univ. Tébessa

Examineur

Soutenu le jeudi 25 mai 2017 à 11:30

Note : 18,00

Mention : Excellent

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Mahdjoub Yamina Zerfoui Zine

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Science de la matière

N° de carte d'étudiant : H016533/12 - H01908/12

Année universitaire : 2016 / 2017

Domaine : Science de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : Effet du Zinc sur la densité de charge électronique de l'alliage ternaire (Zn, Hg)Te

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai 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 :

L'étudiant sera convoqué 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.

Fait à Tébessa, le : 31 - 01 - 2017

Signature de l'étudiant(e) :



ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الزنك على كثافة الشحنة الإلكترونية للسبيكة الثلاثية شبه الناقلية $Zn_xHg_{x-1}Te$ مبلورة في بنية كبريت-الزنك. استعملنا طريقة شبه الكمون (E.P.M) بإشراك تقريب البلورة الافتراضية (VCA). بصفة عامة النتائج المتحصل عليها متوافقة جدا مقارنة مع النتائج المتوفرة. نستطيع ان نستخلص ان الطريقة المستعملة سريعة و تعطي نتائج مقبولة.

الكلمات المفتاحية: ZnTe، HgTe، زنك-بلاند، شبه الكمون، تقريب البلورة الافتراضية (VCA) ، كثافة الشحنة الإلكترونية.

Abstract

The aim of this work is to study the Zinc effect on the electronic charge densities of the semiconductor ternary alloy $Zn_xHg_{1-x}Te$ crystallizing in the zinc-blend structure.

We use the empirical pseudopotential method (E.P.M) associated with the virtual crystal approximation (VCA).

Generally the found results are in very good agreement with the results available. We conclude that the method used gives fast results and in general reliable.

Key word: HgTe, ZnTe, zinc blend, empirical pseudopotential method (E.P.M), virtual crystal approximation (VCA), the electronic charge densities.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du Zinc sur la densité des charges électroniques de l'alliage ternaire semiconducteur $Zn_xHg_{1-x}Te$ cristallisant dans la structure zinc-blende.

Nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel empirique (E.P.M) associée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA).

Généralement les résultats trouvés sont en très bon accord avec les résultats disponibles. On peut conclure que la méthode utilisée donne des résultats rapides et en générale fiables.

Mots-clés: ZnTe, HgTe, zinc-blende, méthode du pseudopotentiel empirique (EMP), approximation du cristal virtuel(VCA), la densité de charge électronique.

Remerciements

Nous remercierons avant tout **ALLAH** l'Elevé le plus Puissant qui nous'a offert la volonté et la santé et nous a aider à réaliser et accomplir ce travail.

En premier lieu, nous remercierons notre directeur de mémoire, Docteur **Abderrachid Bechiri**, Professeur à l'Université de Tébessa, d'avoir accepté d'encadrer cette mémoire. Nous le remercions pour ses conseils et ses qualités humaines, ses discussions scientifiques et fructueuses. Nous le remercions également pour sa disponibilité permanente et son soutien durant cette période du travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements au Docteur **Toufik Ziar**, Maître de conférences A à l'Université de Tébessa, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire. Nous remercierons sincèrement Monsieur **Mouhamed El-Hadi Mansour**, Maître assistant A à l'université de Tébessa, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Un grand merci au Docteur **Fella Benmakhlouf**, Professeur à l'Université de Tébessa, pour sa disponibilité et sa modestie.

Nous adressons un vif remerciement à l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation le long de toutes nos années d'études.

Enfin, merci à toutes les personnes que nous n'avons pas cité et qu'ils nous ont aidé à entreprendre et à réaliser ce travail de mémoire.

Yamina et Zina



SOMMAIRE

Sommaire

ملخص

Abstract

Résumé

Liste des tableaux.....	<i>i</i>
Liste des figures	<i>ii</i>
Liste des Symboles.....	<i>iv</i>
Introduction Générale.....	1

Chapitre I

Les liaisons chimiques

I-1-Introduction.....	3
I-2-Structure amorphe	3
I-3-Structure cristallin	3
I-4-Les liaisons chimiques.....	4
I-4-1-Les liaisons fortes	4
I-4-1-1-Les liaisons covalents.....	4
I-4-1-2- Les liaisons ioniques	5
I-4-1-3-Les liaisons métalliques	6
I-4-2- Les liaisons faibles	7
I-4-2-1- Les liaisons hydrogènes	7
I-4-2-2-Les liaisons de Van der Waals	9
I-5-Les liaisons moléculaires.....	10
I-6-Structure Zinc- blende	10
I-7-Première zone de Brillouin	11
I-7-1- Les points de haute symétrie.....	11
I-7-2- Les lignes de haute symétrie.....	11
I-8-Le réseau réciproque	12
I-9-Réseaux de bravais.....	13
I-10-Zones de Brillouin	13
❖ Références.....	15

Chapitre II

La méthode de pseudo potentiel

II-1-Introduction.....	16
II-2-La méthode du pseudo potentiel.....	16

II-3-Le formalisme mathématique.....	17
II-4-Les caractéristiques de pseudo potentiel.....	18
II-5-Les modèles du pseudo potentiel.....	18
II-5-1-Le modèle local.....	19
II-5-2-Le modèle non local	20
II-5-2-1-La fonction de Heine et Abarenkov.....	20
II-5-2-2-La fonction de Gauss	21
II-5-2-3-La fonction d'Ashcroft	21
II-6-La méthode du pseudo potentiel empirique (E.P.M).....	22
II-7-La méthode de calcul du (E.P.M).....	23
❖ Références.....	25

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1-Introduction.....	26
III. 2. La densité de charge électronique	27
III. 3. Calcul de la densité de charge.....	28
III. 4. La densité de charge pour chaque bande de valence au point Γ	29
III. 4. 1. La première bande de valence	29
III. 4. 2. La deuxième bande de valence	29
III. 4. 3. La troisième bande de valence	30
III. 4. 4. La quatrième bande de valence	30
III. 5. La somme des quatre bandes de valence au point Γ des composés binaires ...	39
III.6. Profil des quatre bandes de valence et la somme des composés binaires HgTe et ZnTe	42
III. 7. L'effet de désordre	44
III. 7. 1. La première bande de valence	44
III. 7. 2. La deuxième bande de valence.....	44
III. 7. 2. La troisième bande de valence	44
III. 7. 4. La quatrième bande de valence	45
III. 7. 5. La somme des quatre bandes de valence au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$	45
III.8.La densité de charge pour la première bande de conduction au point Γ	50

III.8.1. L'effet de désordre.....	51
III.8.2. L'effet de la composition stœchiométrique.....	54
❖ Références.....	56
Conclusion générale	57

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
<i>Tableau III-1</i>	les facteurs de forme symétrique et antisymétrique ajustés en (Ryd) des matériaux semi-conducteurs HgTe et ZnTe dans la phase zinc blende ainsi que les paramètres du réseau en (Å^0).	27
<i>Tableau III-2</i>	les facteurs d'ionicté	29

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	la liaison chimique de type covalente.	5
Figure I-2	La liaison chimique de type ionique.	6
Figure I-3	La liaison chimique de type métallique.	7
Figure I-4	La liaison chimique de type hydrogène.	9
Figure I-5	La liaison chimique de type Vander Waals.	10
Figure I-6	La structure Zinc-blende.	11
Figure I-7	La première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.	12
Figure I-8	Réseau de bravais	13
Figure I-9	Positions relatives des zones de Brillouin et des ions dans le réseau	14
Figure I-10	Les zones de Brillouin	14
Figure II-1	Fonction de Heine et Abarenkov.	21
Figure II-2	Fonction de Gauss.	21
Figure II-3	Fonction d'Ashcroft.	22
Figure II-4	Le diagramme bloc de la méthode E. P.M local.	24
Figure III-1	Densité de charges électroniques de la première bande de valence au point Γ du composé HgTe (a) profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	31
Figure III-2	Densité de charges électroniques de la première bande de valence au point Γ du composé ZnTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	32
Figure III-3	Densité de charges électroniques de la deuxième bande de valence au point Γ du composé HgTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	33
Figure III-4	La densité de charges électroniques de la deuxième bande de valence au point Γ du composé ZnTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	34
Figure III-5	Densité de charges électroniques de la troisième bande de valence au point Γ du composé HgTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	35
Figure III-6	Densité de charges électroniques de la troisième bande de valence au point Γ du composé ZnTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	36
Figure III-7	Densité de charges électroniques de la quatrième bandes de valence au point Γ du composé HgTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	37
Figure III-8	Densité de charges électroniques de la quatrième bande de valence au point Γ du composé ZnTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	38
Figure III-9	Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point Γ du composé HgTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	40
Figure III-10	Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point Γ du composé ZnTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).	41

Figure III-11	Profil de la densité de charges électroniques des quatre bandes de valence et la somme au point Γ des composés binaires HgTe et ZnTe suivant la direction [111].	43
Figure III-12	Densité de charges électroniques de la première bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction [111] sans désordre (—) et avec désordre (-----), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.	46
Figure III-13	Densité de charges électroniques de la deuxième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction [111] sans désordre (—) et avec désordre (-----), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.	47
Figure III-14	Densité de charges électroniques de la troisième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction [111] sans désordre (—) et avec désordre (-----), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.	48
Figure III-15	Densité de charges électroniques de la quatrième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction [111] sans désordre (—) et avec désordre (-----), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.	49
Figure III-16	Densité de charges électroniques de la somme de quatre bandes de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction [111] sans désordre (—) et avec désordre (-----), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.	50
Figure III-17	Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ profil suivant la direction [111] et contour dans le plan (110) des composés binaires : (a) HgTe, (b) ZnTe.	51
Figure III-18	Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $Zn_{0.3}Hg_{0.7}Te$, (a) profil suivant la direction [111], sans désordre (—) et avec désordre (-----), et contour dans le plan (110) sans désordre (VCA) et avec désordre (VCAA).	52
Figure III-19	Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $Zn_{0.7}Hg_{0.3}Te$, (a) profil suivant la direction [111], sans désordre (—) et avec désordre (-----), et contour dans le plan (110) sans désordre (VCA) et avec désordre (VCAA).	53
Figure III-20	Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $Zn_{0.7}Hg_{0.3}Te$, (a) profil suivant la direction [111], sans désordre (—) et avec désordre (-----), et contour dans le plan (110) sans désordre (VCA) et avec désordre (VCAA).	54
Figure III-21	Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$, profil suivant la direction [111].	55

Liste des Symboles

Symboles	Sens physique
Γ	Point de centre de la première zone de Brillouin.
X	Point de centre d'une face carrée de l'octaèdre.
L	Point de centre d'une face hexagonale de l'octaèdre.
W	Point qui se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.
Z	Point situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre.
Δ	Ligne qui représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X .
Σ	Point appartenant au plan de symétrie.
Λ	Ligne qui représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie (Γ) au point L de l'octaèdre.
$\vec{A}^*, \vec{B}^*, \vec{C}^*$	Vecteurs de base du réseau réciproque.
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Vecteurs de base du réseau direct.
V	Volume de la maille.
$T1$	Translation de réseau simple.
$T2$	Image de $T1$ dans le miroir.
Ψ	Fonction d'onde du système.
Φ	Ondes planes.
Φ_C	Etat atomique qui occupe le cœur.
H	Hamiltonien.
E_C	Energie du cœur.
E	Energie de valence.
V_R	Potentiel répulsive positif.
V_C	Potentiel attractif du cœur négatif.
\hbar	Constante réduite de Planck.
Z	Nombre des électrons de valence atomique.
r_C	Rayon du cœur.
A	Potentiel constant dans la région du cœur.
$V_{NL}(r)$	Potentiel non locale.
$V_L(r)$	Potentiel locale.
$A_I(E)$	Energie des états profonds.
$f_I(r)$	Fonction simulant l'effet du cœur.
P_I	Opérateur de projection.
\vec{R}	Vecteur du réseau direct.
$\vec{\tau}$	Vecteur de la translation réseau direct.
$V_a(\vec{G})$	Facteur de forme.
$S(\vec{G})$	Facteur de structure.
Na	Nombre d'atome de base.

Introduction générale

Introduction générale

La physique des solides et la science des matériaux présentent un vaste domaine de recherche très important tel que l'étude des semi-conducteurs et des matériaux magnétiques. Elles jouent un rôle primordial dans les applications technologiques. Les matériaux magnétiques et les semiconducteurs se sont développés séparément, ils ont été utilisés dans la fabrication des disques durs et les dispositifs à base des semi-conducteurs pour le stockage des informations. Les matériaux demi-métaux et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) dans notre étude, basés sur les composés II-VI et leurs alliages ont subi une large application technologique en électronique de spin et dispositifs photovoltaïques [1].

Les semiconducteurs composés II-VI sont connus pour leurs larges fentes de bande directe et pour leurs propriétés optiques et électriques. Cela en fait une importante classe de matériaux et des candidats concurrents pour le silicium et d'autres matériaux dans la conversion photovoltaïque et les applications optoélectroniques [2].

Ici le travail de notre mémoire est consacré à l'étude d'un alliage ternaire semi-conducteur de type II-VI de la forme $A_xB_{1-x}C$. Ces types des alliages sont miscibles entre eux en toute proportion. Notre alliage d'intérêt est $Zn_xHg_{1-x}Te$. Ces composés binaires sont ZnTe et HgTe. ZnTe a été d'un grand intérêt en raison de son faible coût et son meilleur coefficient d'absorption optique [2].

Le tellurure du zinc (ZnTe) un candidat favorable pour des technologies optiques telles que les dispositifs luminescents dans le visible et le proche UV, les mémoires optiques de haute densité, les conducteurs transparents, les photo-détecteurs et les cellules solaires [3, 4].

Le tellurure de zinc a une bande interdite directe de 2,21 à 2,26 eV à température ambiante. Il est utilisé comme substrat pour la croissance de CdTe et les hétérostructures basées sur ZnTe et HgTe est utilisé pour l'optique infrarouge. Lorsqu'il est dopé au vanadium, ZnTe devient un matériau semi-conducteur photo réfractif et a de bonnes applications potentielles pour la limitation de puissance optique. Aussi, il a été étudié pour ses utilisations comme laser à semi-conducteur à émission de lumière visible [5]. Il contient des excellentes caractéristiques, compris un grand écart d'énergie, une faible résistivité et une grande transparence de la gamme visible, il est utilisé dans divers dispositifs microélectroniques et optoélectroniques, et il a été largement étudié pour les applications dans la diode électroluminescente verte [6].

Alors que, le tellurure de mercure est caractérisés par l'inversion de la structure de bandes des particules légères de HgTe et les nouvelles possibilités d'élaboration, ce type de matériau a

attiré l'attention des théoriciens dès 1979 montrant l'intérêt que pouvait avoir ces super réseaux dans les applications comme détecteurs d'infrarouge, spécialement aux grandes longueurs d'onde. Le faible écart du paramètre de maille de HgTe induit malgré tout une contrainte bi axiale aux interfaces ce qui peut avoir comme effet de provoquer l'ouverture d'une bande interdite dans HgTe et de modifier les bandes du super réseau [7].

HgTe, est connu pour être un composé semi-métallique avec une structure de zinc blende. Il présente, pour une forme poly cristalline, une structure de bande inversée. Ainsi, l'écart interdit dans HgTe est nul [8].

Le travail de ce mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des différents types de liaisons chimiques existant dans les cristaux.
- Le deuxième chapitre est concentré sur la méthode de pseudopotentiel utilisé dans la présente étude.
- Le troisième chapitre résume les résultats obtenus dans notre étude, ainsi que leurs interprétations et leurs comparaisons avec d'autres travaux théoriques. Enfin une conclusion générale est présentée à la fin de cette étude.

Références:

- [1] B. Mohamed, thèse de doctorat, université Mohammed V-Agdal, Rabat, (Maroc), 2012.
- [2] S. Jeetendra, H. Nagabhushana, K. Mrudula, C. S. Naveen, P.Raghu, H. M. Mahesh, Int. J. Electrochem. Sci., 2014, **9**, 2944.
- [3] D. Lee, J. Zucker, M. D. Divino, R. F. Austin, R. D. Feldman, K. L. Jones et A.M. Johnson, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**, 1867.
- [4] S. Valette, G. Labrunie, J.C. Deutsch, J. Lizet, Appl. Opt., 1977, **16**, 1289.
- [5] R. Amutha , A. Subbarayan, R. Sathyamoorthy, K. Natarajan. S. Velumani, J. New Mat. Electrochem. Systems, 2007, **10**, 27.
- [6] W. A. Syed, S.Ahmed, M. S. Saleem, N. A. Shah, Chalcogenide Letters, 2015, **12**, 215.
- [7] A. El Abidi , thèse de doctorat, université Ibn Zohr, Agadir, (Maroc), 2010.
- [8] M. A. M. Seyam, A. Elfalaky, Vacuum., 2000, **57**, 31.

Chapitre I

Les Liaisons chimiques

Chapitre I

Les liaisons chimiques

I-1-Introduction :

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient. Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes.

Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- l'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres.
- l'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins [1].

I-2-Structure amorphe :

C'est l'état où la distribution des atomes ne présente aucun ordre tout au moins que l'ordre ne porte que sur un nombre limité d'atomes. Il s'agit alors d'un ordre à courte distance, d'environ quelques dizaines d'angströms [2].

L'état amorphe de la matière est représenté par les gaz. Le désordre est parfait lorsque, autour d'une molécule donnée, la position et l'orientation des autres est complètement aléatoire. C'est le cas pour toute molécule dans un gaz très dilué. Dans la classe des structures désordonnées on peut ranger avec les gaz, les liquides, ainsi que certains solides qui sont comme des liquides figés : ce sont les solides amorphe ou vitreux dans lesquels la substance, est durcie progressivement au cours du refroidissement [3].

I-3-Structure cristalline :

La structure cristalline décrit l'arrangement des atomes dans un cristal. Celui-ci se répètent périodiquement dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline [4]. C'est un réseau tridimensionnel d'atomes dont l'ensemble ordonné de noyaux et d'électrons est lié entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Ces forces sont en principe connues mais leurs interactions sont tellement complexes que l'on ne peut pas les calculer en détail. En fait on associe les électrons des couches internes des atomes avec leur noyaux, ce qui représente un ion positif et on traite les électrons de valence comme des particules quasi-libres dans le champ des ions [5-7].

I-4-Les liaisons chimiques :

Les liaisons chimiques occupent une position centrale dans tous les domaines des sciences des matériaux [8]. C'est une cohésion des molécules est assurée par des liaisons chimiques entre ses atomes. Les propriétés chimiques d'un atome et sa capacité à former des liaisons chimiques. Avec d'autres atomes dépendent de la structure de sa couche électronique périphérique, la couche de valence des électrons de valence [9]. D'autre part on peut définir la liaison chimique comme un échange ou partage des électrons entre un ou plusieurs atomes. On distingue deux classes de liaisons chimiques :

- Les liaisons fortes il existe dans les molécules, les cristaux ou bien dans les solides métallique. Liaison ionique et liaison covalente et liaison métallique
- Les liaisons faibles est caractérisée des interactions faibles liaisons de Vander Waals la liaison hydrogène.

I-4-1-Les liaisons fortes :

Dans l'organisme, les molécules intervenant dans les processus biologiques peuvent être définies comme des groupements d'atomes ayant une stabilité suffisante pour conserver leur identité lorsqu'elles sont en interaction avec l'environnement. Cette stabilité est assurée par les interactions intramoléculaires qui sont les liaisons chimiques [10].

Pour briser les liaisons fortes, il faut fournir des énergies de dissociation de l'ordre de 200 à 500 kJ par mole de liaison diatomique (soit environ 50 à 100 kcal par mole ; ou environ 2 à 5 eV par liaison) [11]. On a trois types limites de liaisons fortes :

I-4-1-1-Les liaisons covalentes :

La liaison covalente est la liaison classique forte habituellement formée de deux électrons provenant de chacun des atomes liés. Les électrons participant à la liaison tendant à être partiellement localisé entre les deux atomes liés. Les spins des deux électrons de la liaison sont antiparallèles (figure I. 1) [12]. C'est une cohésion des solides résulte de forces attractives associées aux électrons de valence ; on sait en effet que pour des raisons de stabilité la couche électronique extérieure (électrons de valence) tend, soit à se compléter à 8, soit à perdre tous ses électrons. Ceci peut être obtenu par une mise en commun d'électrons. Elle est fortement directionnelle en raison de la forme et de l'orientation des orbitales sur lesquelles sont localisés les électrons ; exemples : molécules d'eau, tétraèdres de carbone dans le diamant. La liaison covalente se présente dans le diamant, le silicium, le germanium ; elle assure la cohésion des squelettes de polymères. Elle est caractéristique des isolants et des semi-conducteurs. La liaison covalente contribue à la cohésion des matériaux à la température de fusion élevée (W, Mo, Ta) [13]. La liaison covalente est caractérisée par les propriétés physiques suivantes :

- Les électrons sont localisés sur les bras de liaisons entre atomes.
- Cette liaison impose une géométrie, avec des angles précis.
- La structure est ouverte [14].

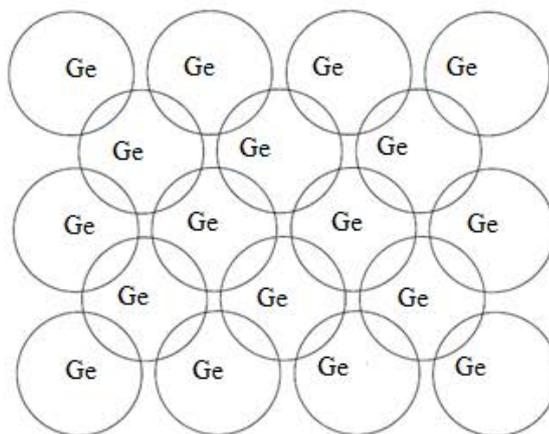


Figure I. 1 : la liaison chimique de type covalente.

I-4-1-2-Les liaisons ioniques :

Dans les liaisons ioniques il y a transfert d'électrons entre atomes d'où formation d'anions et de cations. On obtient la construction d'un solide régulier et ordonné ou cristal en raison d'un équilibre entre les forces attractives entre ions de signes opposés et les forces répulsives de non interpénétration des cortèges électroniques. Elle n'est pas dirigée ; c'est une liaison très forte correspondant à des températures de fusion élevés. Les solides ioniques purs dissolvent dans des solvants polaires à forte constante diélectrique sous forme d'ions séparés qui se solvates. Elle est considérée comme la limite de la liaison covalente entre deux atomes différents : certaines molécules sont à la fois ioniques et covalente [13].

Lorsqu'il existe une grande différence d'électronégativité entre atomes, le transfert d'un ou plusieurs électrons de l'atome le moins électronégatif vers le plus électronégatif est observé. La liaison résultante est alors caractérisée par les interactions entre les ions provenant de ce transfert d'électrons. Les interactions ioniques sont donc de type électrostatique et sont issues de l'attraction coulombienne de charges opposées. Elles sont non directionnelles et considérées comme les interactions non covalentes de plus forte énergie. La nature électrostatique de ces forces leur confère une maniabilité particulière car elles répondent fortement à l'environnement extérieur tel que la polarité du solvant et la température [15].

Les systèmes composés essentiellement de liaisons ioniques sont appelés composés ioniques. A l'état solide, un grand nombre de composés ioniques sont cristallins. On trouve notamment, parmi les exemples les plus courants, le chlorure de sodium NaCl, le bromure de potassium KBr ou le sulfure de zinc ZnS. Du fait de la « liaison » relativement importante entre les cations et les anions présents dans la maille, ces espèces sont en général caractérisées par de fortes constantes

physiques, comme leur température de fusion, indiquant la présence de fortes interactions au sein du cristal. On peut, cependant, affirmer qu'il n'existe pas de liaison covalente, en tant que celle, dans la maille cristalline de chacun de ces composés [16] (figure I.2).

La liaison ionique est caractérisée par les propriétés physiques suivantes :

- Les ions mis en jeu ont des charges contraires.
- Les électrons sont serrés autour de ces ions.
- C'est une liaison non dirigée.
- Donne lieu à des structures compactes, mais qui doivent respecter.
- l'alternance spatiale des signes des ions [14].

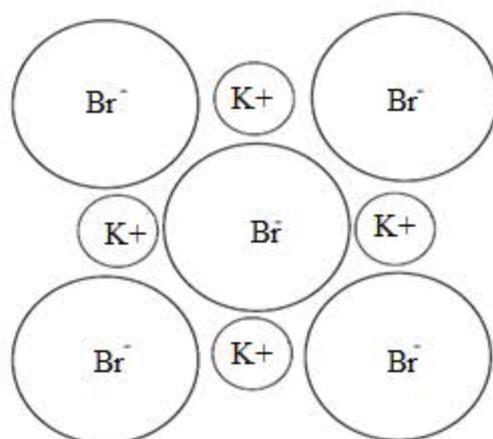


Figure I.2 : la liaison chimique de type ionique.

I-4-1-3-Les liaisons métalliques:

La liaison métallique s'établit entre des atomes d'électronégativités faibles et possédant peu d'électrons sur leur couche externe, mais elle ne peut se former que s'il y a un nombre suffisamment grand de tels atomes. C'est pourquoi on ne l'observe guère que dans certains solides ou liquides. Comme la liaison ionique, ce n'est pas une liaison dirigée [11] (figure I. 3). Les atomes métalliques en perdant certains de leurs électrons deviennent des ions chargés positivement. Les électrons libres forment un nuage électronique plus au moins mobile qui lie tous les ions et assure une forte cohésion de l'ensemble. Cette liaison, cation-électrons délocalisés appelés également électrons de conduction, est dite la liaison métallique. Ces électrons sont responsables de la grande conductibilité électrique et thermique des métaux. Parmi les autres propriétés des métaux, on peut citer :

- Une haute tenue mécanique.
- Une grande malléabilité et une bonne ductilité.
- Un éclat métallique [17].

Dans la liaison métallique les atomes s'empilent en structures denses et simples. Les liaisons ne sont pas orientées et les ions métalliques sont relativement proches (énergie de liaison et température de fusion élevées). La présence des électrons libres confère des caractères particuliers comme la conductivité électrique et thermique et le pouvoir réflecteur élevés: éclat métallique (les photons interagissent avec les électrons libres). On peut assez facilement mélanger des atomes métalliques différents pour former des alliages [13].

La liaison métallique est caractérisée par les propriétés physiques suivantes :

- Les ions ont le même signe.
- Il y a mise en commun des électrons de valences, qui sont des électrons libres.
- C'est une liaison non dirigée.
- La structure est compacte [14].

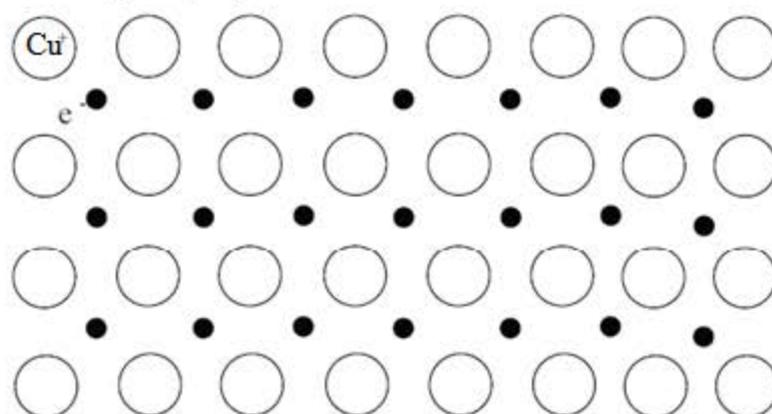


Figure. I. 3 : la liaison chimique de type métallique.

I-4-2-Les liaisons faibles :

Les liaisons physiques sont des interactions qui ont lieu pour des distances plus élevées que les liaisons chimiques. Pour la plupart d'entre elles, elles ont une intensité moindre que les liaisons chimiques, mais leur portée est bien plus grande [10]. Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées [11].

I-4-2-1-Les liaisons hydrogènes :

Les liaisons hydrogènes s'établissent entre un hydrogène lié à un atome électronégatif (O, S, N, P, halogène pour l'essentiel) et une paire libre d'un atome électronégatif (O, N, S, P, halogène). Elles relèvent du schéma général : $R-X-H \cdots Y-R$ où la distance $H \cdots Y$ est supérieure aux distances de liaisons covalentes. Elles présentent deux aspects complémentaires :

- Un caractère électrostatique attractif entre l'hydrogène porteur d'une charge positive partielle et l'atome électronégatif du partenaire, porteur d'une charge négative partielle.

• Une attraction d'origine quantique entre les orbitales moléculaires (OM) de la liaison X-H et une paire libre du partenaire. Selon la nature des partenaires, les liaisons hydrogène ont une énergie comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹, nettement inférieure aux énergies des liaisons usuelles.

Dans l'eau, les molécules sont fortement liées entre elles par des liaisons hydrogène.

Pour des masses molaires très voisines, une différence de 261 °C est observée entre le méthane (pas de liaison hydrogène) et l'eau (fortes liaisons hydrogène). Dans l'eau liquide, les deux paires libres de H₂O sont liées à des atomes d'hydrogène portés par des molécules voisines, formant autour de chaque atome d'oxygène un arrangement très mobile, présentant en moyenne un arrangement tétraédrique, comme montré dans la (figure. I.4) [18].

La liaison hydrogène possède en effet trois caractéristiques qui la rendent particulière et avantageuse dans toutes les réactions physico-chimiques :

- La liaison hydrogène est directionnelle (comme la liaison covalente) : la liaison O-H s'aligne dans l'axe de sa liaison de valence. Cette disposition explique la structure cristallographique de la glace par exemple. Sa polarité permet également aux ions (atome ou molécule ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons) de s'isoler des autres molécules, empêchant leur combinaison avec les ions d'autres molécules et de signe opposé.

- La liaison hydrogène est souple. La majorité des liaisons hydrogène s'établissent avec une énergie de 10 et 40 kJ/mole et entre 27 et 37°C environ. C'est à ces températures qu'elles sont les plus flexibles sans pour autant être fragiles ni instables; elles peuvent se tordre, se restaurer et évoluer en fonction de la température ou de la pression, ce que ne peuvent pas réaliser les liaisons covalentes, beaucoup trop énergétiques et donc rigides dans les mêmes conditions.

- Enfin, la liaison hydrogène permet de transférer des ions hydrogène (H⁺ ou protons) entre les molécules qu'elle relie. Elle donne lieu à la réaction bien connue : $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ dont la constante d'équilibre à 25°C est 10⁻¹⁴. Cette réaction est essentielle au développement des réactions chimiques en solution aqueuse [19].

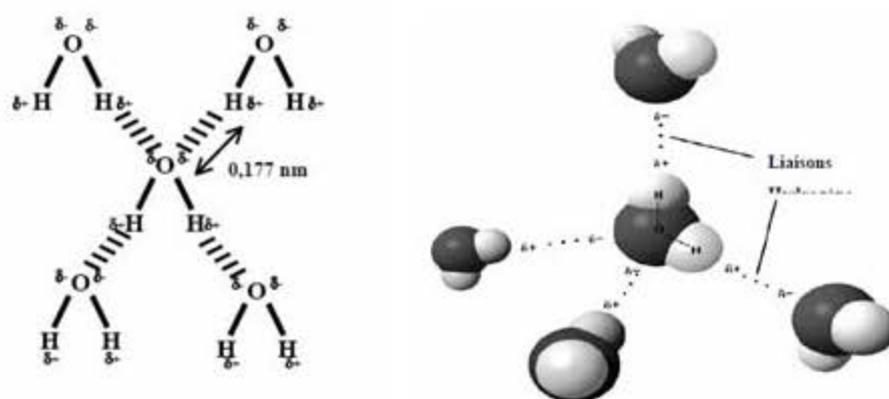


Figure. I.4 : la liaison chimique de type hydrogène [19].

I-4-2-2-Les liaisons de Van der Waals :

Les forces de Van der Waals sont des interactions électriques de faible intensité (figure I. 5). Pouvant exister entre des atomes ou des molécules. Les forces de Van der Waals peuvent être classées selon leur origine :

Les forces de Keesom, ou effet d'orientation, sont des interactions résultant d'une interaction intermoléculaire entre deux dipôles permanents. Elles trouvent leur origine dans la différence d'électronégativité entre deux atomes au sein d'une molécule, et donc à la dissymétrie permanente de répartition de la charge électrique dans une molécule pouvant être électriquement neutre. Ce type d'interaction représente une part importante des interactions de Van der Waals dans le cas de molécules polaires.

Les forces de Debye, ou effet d'induction, résultent de l'interaction entre dipôle permanent et un dipôle induit. Une molécule polaire est en effet capable d'induire un dipôle dans une molécule non polaire mais polarisable, ou dans une autre molécule polaire.

Les forces de London, ou effet de dispersion, se manifestent entre tout type de molécules, mais sont les seules existant entre des molécules ne présentant pas de moment dipolaire permanent. Bien que leur moment dipolaire soit nul en moyenne, les fluctuations de leur densité électrique engendrent des dipôles instantanés non nuls qui induisent des dipôles dans les molécules voisines [20].

La liaison Van der Waals caractérisé par les propriétés suivantes :

- Toujours potentiellement présente.
- C'est la seule liaison possible pour les gaz rares (N=8).
- C'est une liaison non dirigée. Donne lieu à des structures compactes [14].

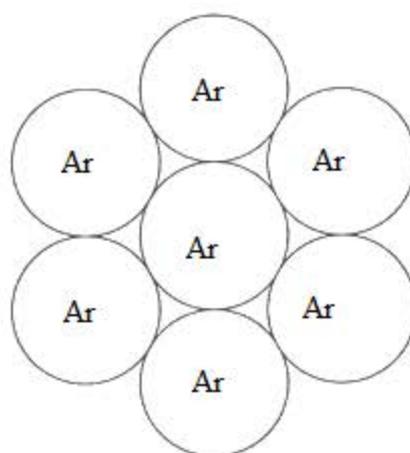


Figure. I. 5 : la liaison chimique de type Van der Waals.

I-5-Les liaisons moléculaires:

Comme leur nom l'indique, sont bâtis sur une unité de base qui n'est plus l'atome mais la molécule, les forces de liaison sont à l'intérieur de la molécule mais du type Van der Waals entre molécules et par conséquent faibles. Ces matériaux sont peu résistants et fondent à basse température [5].

I-6-Structure Zinc- blende :

La structure cubique se compose des deux réseaux cubiques à faces centrées, formées respectivement des atomes de la colonne II et IV décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale égale $a\sqrt{3}/4$ et le taux de remplissage de cette structure égale 0.34.

Cette structure est décrite par un réseau cubique à face centrée et d'un empilement de type ABCABC dans la direction [111] et la base est formée de deux atomes en (000) et (1/4,1/4,1/4). La maille de Bravais contient 4 atomes de groupe II (Zn, Hg, Cd) dans les coordonnées (0,0,0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0) et quatre atomes de groupe IV (O, S, Se, Te) dans les positions : (1/4,1/4,1/4); (1/4, 3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4, 3/4,1/4) et chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce et chaque atome de groupe II est entouré de quatre atomes de groupe IV [21]. Voir la figure I. 6.

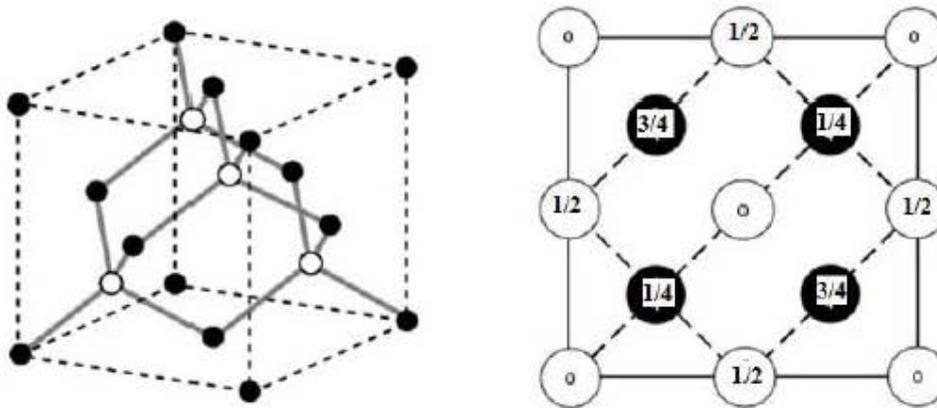


Figure. I. 6 : la structure Zinc-blende [22].

I-7-Première zone de Brillouin :

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende a la forme d'un octaèdre tronqué (figure I-7).

I-7-1- Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_T(0, 0, 0)$.

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0).$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0).$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1).$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$k_L = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1).$$

W : ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont :

$$k_W = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 1\right).$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre

avec les coordonnées : $k_Z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$

I-7-2- Les lignes de haute symétrie

Δ : cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : c'est un point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre [23].

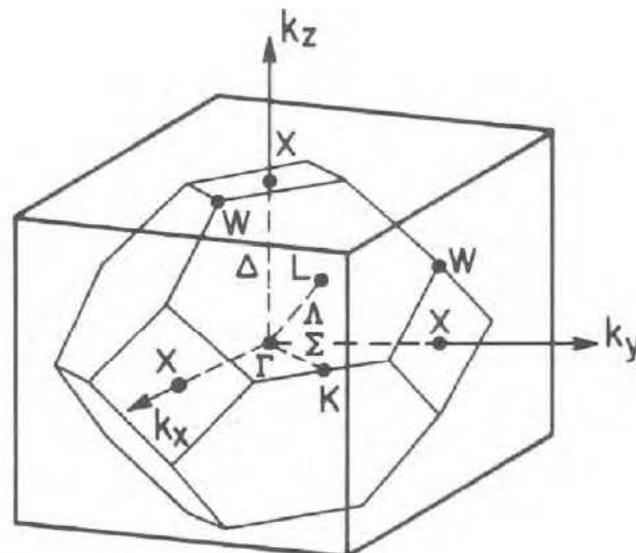


Figure I. 7 : Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie [23].

I-8-Le réseau réciproque :

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système des coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde k caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) [22].

L'introduction du réseau réciproque, qui peut paraître artificielle, n'est pas indispensable en cristallographie géométrique mais son usage simplifie très souvent les calculs. De plus ce réseau apparaît de manière naturelle lors de l'étude de la diffraction par les structures périodiques.

C'est le réseau dont les vecteurs de base sont définis à partir des vecteurs de base du réseau direct et du volume de la maille par les relations suivantes :

$$\vec{A}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad \vec{B}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad \vec{C}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \quad (\text{I.1})$$

On utilise également la formulation équivalente, basée sur le produit scalaire :

$$\vec{A}^* \cdot \vec{a} = \vec{B}^* \cdot \vec{b} = \vec{C}^* \cdot \vec{c} = 1 \quad (\text{I.2})$$

Ces relations peuvent être condensées en :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{A}_j^* = \delta_{ij} \begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{si } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (\text{I.3})$$

Comme pour le réseau direct, on peut définir dans le réseau réciproque des nœuds, des rangées et des familles de plans réticulaires.

I-9-Réseaux de bravais:

Si l'on respecte les symétries de réseau pour effectuer le choix des vecteurs de base, on n'obtient pas nécessairement une maille simple, c'est-à-dire une maille contenant un seul nœud. (Dans un réseau un parallélépipède possède 8 sommets et chaque sommet est commun à 8 mailles). Par commodité graphique, ce fait sera illustré dans un réseau bidimensionnel rectangulaire possédant un miroir parallèle à la direction OX.

Soit $\mathbf{T1}$ une translation de réseau simple, c'est-à-dire telle que le vecteur $\frac{1}{2}\mathbf{T1}$ n'est pas une translation de réseau. $\mathbf{T2}$, image de $\mathbf{T1}$ dans le miroir, est une translation de réseau. $\mathbf{T1} + \mathbf{T2}$ et $\mathbf{T1} - \mathbf{T2}$ sont deux vecteurs orthogonaux qui définissent une maille rectangulaire. Si $\mathbf{T1} + \mathbf{T2}$ et $\mathbf{T1} - \mathbf{T2}$ sont deux translations simples (figure. I. 8 b), on peut décrire le réseau, soit par une maille losange simple, soit par une maille rectangulaire multiple (maille centrée). Si $\frac{1}{2}(\mathbf{T1} + \mathbf{T2})$ et $\frac{1}{2}(\mathbf{T1} - \mathbf{T2})$ sont deux translations simples (figure. I. 8 a), on obtient une maille simple rectangulaire. Ce n'est qu'en considérant une maille multiple qu'il est possible de faire ressortir toute la symétrie du réseau [24].

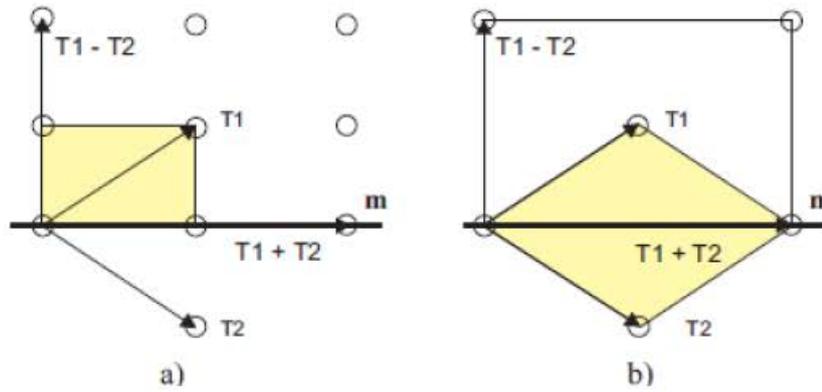


Figure. I. 8 : réseau de Bravais [24].

I-10-Zones de Brillouin :

La zone définie par $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ est appelée première zone de Brillouin, la deuxième zone de Brillouin est formée par les deux zones adjacentes à la première et ayant chacune la largeur $\frac{\pi}{a}$ et ainsi de suite. Lorsqu'on arrive aux limites des zones de Brillouin, l'énergie subit une discontinuité. Si l'on ne fournit par une énergie supplémentaire (correspondant à la différence d'énergie par rapport au bas de la bande suivante) à un électron proche d'un limite il n'a aucune raison de quitter sa zone. Les frontières agissent comme des réflecteurs enfermant les électrons à l'intérieur d'une zone de Brillouin.

On peut construire les zone de Brillouin à partir des indications de la (figure I.9) sur laquelle on a reporté ces zones en fonction de k ainsi que la position des ions dans le réseau réciproque [13].

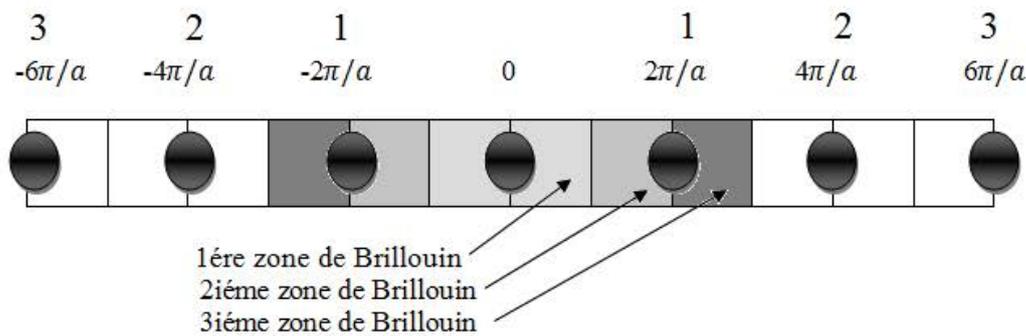


Figure. I. 9 : positions relatives des zones de Brillouin et des ions dans le réseau [13].

La première zone de Brillouin correspond à la moitié de la distance entre l'ion origine, 0, et ses proches voisins suivant, 1.

La deuxième zone de Brillouin correspond à la moitié de la distance entre l'ion, 0, et ses proches voisins suivants, 2, moins la première zone.

La troisième zone de Brillouin correspond à la moitié de la distance entre l'ion,0, et ses proches voisins suivants, 3, moins la deuxième zone [13] (Figure I. 9).

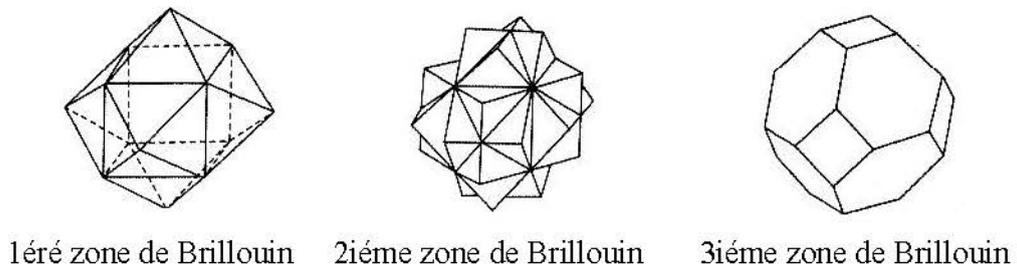


Figure. I. 10 : les zones de Brillouin [13].

Références

- [1] A. Belfar, Cours et Exercices de Cristallographie, Université d'Oran-Mohamed Boudiaf, (Algérie), 2015
- [2] J. L. Teyssier, H. Brunet, introduction à la physique des matériaux conducteur et semi-conducteur, Ed. Dunod, Paris, 1992.
- [3] M. Brousseau, Physique du solide, Ed. Masson, Paris, 1992.
- [4] S. Bendaif, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar de Annaba, (Algérie), 2015.
- [5] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, 4^{ième} éd. Masson, Paris, 1998.
- [6] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, 6^{ième} éd. Dunod, Paris, 2009.
- [7] S. Yousfi, mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf de M'silla (Algérie), 2004.
- [8] P. W. Atkins, Eléments de chimie physique, 2^{ième} éd. De Boeck, Belgique, 1998.
- [9] L. Gautron, Ch. Balland, A. Angelié, C. Sylvestre, J. Battaglia, J. Denape, L. F. Tanaka, L. Cirio, Y. Berthaud, A. Monavon, J. Paris, Physique tout-en-un pour la licence, Ed. Dunod, Paris, 2010.
- [10] R. Guillaume, Thèse de doctorat, Université Toulouse, 2010.
- [11] M. Guymont, Structure de la matière, Ed. Belin, 2003.
- [12] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{ième} éd. Dunod, Paris, 1998.
- [13] F. Hlawka, A. Cornet, Propriétés et comportements des matériaux, Ed. Ellipses, 2010.
- [14] M. Eric, Cours sur la physique des matériaux, 2006.
- [15] A. Gallon, Thèse de doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, (France), 2008.
- [16] E. Schoentgen, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2015.
- [17] S. Meziane, Chimie générale, 2^{ième} éd. Berti, Alger, 2011.
- [18] A. Sevin, F. Brochard-Wyart, Ch. Dezarnaud Dandine, S. Griveau, R. Portier, F. Volatron, chimie générale, Ed. Dunod, Paris, 2016.
- [19] R. Inchekel, thèse de doctorat, école des Mines de Paris, (France), 2008.
- [20] A. Bertrand, thèse de doctorat, École doctorale matériaux de Lyon, (France), 2011.
- [21] S. Dahmane, mémoire de magister, université d'Oran, (Algérie), 2014.
- [22] W. KaraMohamed, thèse de doctorat, université Mohamedkhelder de Biskra, (Algérie), 2012.
- [23] A. Bechiri, thèse de doctorat, université Mentouri- Constantine (Algérie), 2006.
- [24] J. J. Rousseau, A. Gibaud, cristallographie géométrique et radiocristallographie, 3^{ième} éd. Dunod, Paris, 2007.

Chapitre II

La méthode du pseudopotentiel

Chapitre II

La méthode du pseudopotentiel

II-1-Introduction:

Dernièrement les physiciens ont trouvé une nouvelle méthode de calcul plus rapides, plus précises qui permettant de calculer avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides [1]. Qu'est la méthode du pseudopotentiel.

La méthode du pseudopotentiel est une véritable révolution dans la théorie des structures de bande. Cette méthode s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides [2].

L'idée de base de la méthode du pseudopotentiel 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 pseudopotentiel est l'approximation du cœur gelé, qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine [3, 4].

Un pseudopotentiel permet de s'affranchir des électrons de cœur peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome puisque, ceux sont les électrons de valence qui interviennent dans la liaison chimique. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence [5].

Dans ce chapitre on explique avec une manière plus détaillée la méthode du pseudopotentiel qui est celle utilisée dans nos calculs.

II-2-La méthode du pseudo potentiel :

La méthode du pseudopotentiel fut introduite par Fermi en 1934 [6] pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hellman [7] ne propose que cette méthode peut être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des matériaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Philips et Kleinman en 1959 [8].

La méthode du pseudopotentiel, comme la méthode OPW, utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et conduction avec les états du cœur [9]. Mais dans le formalisme du pseudopotentiel l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudopotentiel. L'effet d'orthogonalité aux états de cœur revient à extraire du potentiel cristallin la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudopotentiel est alors lentement variable et se prête bien à une approche du problème en termes de perturbation [10]. L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du cœur seront supposées « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique. Les coefficients utilisés dans cette 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 cœur. 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.

Cette méthode fut appliquée notamment pour le calcul des structures électroniques des solides et liquide, les interactions électron-phonon, la supraconductivité, les vibrations des réseaux, les liaisons et structures des cristaux [11].

II-3-Le formalisme mathématique :

La notion mathématique de la méthode pseudopotentiel est donnée par la fonction d'onde ψ qui décrit le cristal. Cette fonction est donnée par la somme d'ondes planes φ et des états atomiques occupés du cœur φ_c c'est-à-dire :

$$\psi = \varphi + \sum b_c \varphi_c \quad (\text{II-1})$$

La fonction d'onde ψ doit être orthogonale aux états du cœur φ_c c.à.d:

$$\langle \varphi_c | \psi \rangle = 0 \quad (\text{II-2})$$

Alors la solution pour b_c rapporte :

$$\psi = \varphi - \sum_c \langle \varphi_c | \varphi \rangle \varphi_c \quad (\text{II-3})$$

On trouve l'énergie correcte E en substituant l'expression de ψ dans l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-4})$$

En remplaçant la fonction d'onde par son expression dans l'équation de Schrödinger on Obtient:

$$H\psi = H\left(\varphi - \sum_c \langle \varphi_c | \varphi \rangle \varphi_c\right) = E\left(\varphi - \sum_c \langle \varphi_c | \varphi \rangle \varphi_c\right) \quad (\text{II-5})$$

$$H\varphi - H \sum_c \langle \varphi_c | \varphi \rangle \varphi_c = E\varphi - E \sum_c \langle \varphi_c | \varphi \rangle \varphi_c \quad (\text{II-6})$$

$$H\varphi + \sum_c (E - E_c) \langle \varphi_c | \varphi \rangle \varphi_c = E\varphi \quad (\text{II-7})$$

$$H\phi_c = E_c \phi_c \quad (\text{II-8})$$

$$\text{Avec } V_R \varphi = \sum_c (E - E_c) \langle \varphi_c | \varphi \rangle \varphi_c \quad (\text{II-9})$$

V_R : représente le potentiel répulsif positif.

Donc

$$(H + V_R)\varphi = E\varphi \quad (\text{II-10})$$

Si l'énergie est séparée en énergie cinétique et en potentiel attractif V_c :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V_C \quad (\text{II-11})$$

L'équation (I-10) devient :

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_C + V_R \right) \varphi = E \varphi \quad (\text{II-12})$$

Où :

$$P^2 = -\hbar^2 \Delta \quad (\text{II-13})$$

Donc

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_C + V_R \right) \varphi = E \varphi \quad (\text{II-14})$$

Alors

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_P \right) \varphi = E \varphi \quad (\text{II-15})$$

Où :

$$V_P = V_C + V_R \quad (\text{II-16})$$

V_P : représente le pseudopotentiel car c'est la somme d'un potentiel attractif V_C et V_R un potentiel répulsif et devient faiblement attractif dans la région du cœur faiblement répulsif dans la région des électrons de valence [12, 13].

II-4- Caractéristiques du pseudopotentiel:

Le pseudopotentiel est considéré comme perturbation, V_C est négatif (potentiel attractif près du cœur), les éléments matrice du pseudopotentiel V_R sont donnés par:

$$\psi V_R \psi = \sum_C (E^V - E^C) \int dr \psi^c \psi \quad (\text{II-17})$$

Etant donné que E_v est légèrement supérieur à E_C , donc V_r est toujours positif ainsi $V_P = V_C + V_R$ est très faible, d'où l'utilisation de la théorie des électrons presque libres pour le calcul des niveaux de valances.

Si on néglige l'effet du cœur, le pseudopotentiel devient local et dépend explicitement de la position r , il peut être comme suit:

$$V_R = V(r, r') = \sum_c (E - E_c) |\Phi(r)\rangle \langle \Phi_c(r)| \Phi \rangle \quad (\text{II-18})$$

Où la fonction Φ dépend de r .

Si on tient compte de l'effet du cœur, le potentiel devient non local [14].

II-5-Les modèles du pseudopotentiel :

Le théorème de l'annulation et les démonstrations analytiques basées sur le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman servaient de base pour expliquer comment la structure électronique d'un système réel peut être décrite par la méthode N.F.E.Mou par un faible potentiel. Cependant, l'approche de Phillips-Kleinman n'a pas une large application comme méthode de calcul pour obtenir la structure de bande d'un cristal.

Ce que fait que des modèles et des potentiels empiriques furent utilisés pour « fitter » les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problèmes. Dans certains 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].

Le pseudopotentiel a une large application comme outil pour obtenir les structures de bandes électroniques des matériaux, dans ce cas le modèle et le potentiel empirique (EPM) sont utilisés pour ajuster quelques propriétés des semi-conducteurs et de leurs alliages [15, 16].

On distingue deux modèles du pseudopotentiel, le pseudopotentiel local et non local.

II-5-1-Le modèle local :

L'Hamiltonien d'un électron dans un cristal est pris comme la somme de son énergie cinétique et son potentiel dépendant de sa position comme suit [17] :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II-19})$$

Il existe trois types dans le modèle local :

Le premier modèle : le modèle le plus simple consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur. La relation du potentiel $V(r)$ est définie comme suit [8] :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z e}{r} & r > r_c \\ -\frac{Z e}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-20})$$

Où : Z est la valence atomique.

r_c : étant le rayon du cœur utilisé pour ajuster les données atomiques.

Le deuxième modèle: qu'est le modèle d'Ashcroft, le potentiel est toujours similaire et souvent utilisé ; appelé aussi « the empty core potential » c'est le potentiel des cœurs inoccupés présenté comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z e}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

Le troisième modèle : nommé le modèle de Heine et Abarenkov, finalement, on rencontre ici un modèle qui ajoute une flexibilité pour cet ajustement en utilisant un potentiel A supposé constant dans la région du cœur, dans ce cas le potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z e}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

Ce potentiel peut être non local (dépendant du moment angulaire), ceci dépend du choix de la constante A . La dépendance en énergie peut être introduite par la forme $A = A(E)$ [18].

II-5-2-Le modèle non local

Étant donné que le potentiel du cœur peut être non local, cette non localité est corrigée par la dépendance de ce potentiel en fonction de l'énergie sous forme de constantes différentes pour chaque état quantique et peut s'écrire comme suit :

$$V_P = V_{NL}(r, E) = \sum_I A_I(E) f_I(r) P_I \quad (\text{II-23})$$

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

P_I : est l'opérateur de projection de la $I^{\text{ième}}$ composante des moments angulaires.

$f_I(r)$: est la fonction représentant l'effet de l'état du cœur possédant plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carré, et la forme d'Ashcroft [17].

Il y a plusieurs formes de cette fonction.

II-5-2-1-La fonction de Heine et Abarenkov :

Elle est simple et a une forme carrée. Et elle est représentée dans la (figure II-1) et donnée par l'expression suivante:

$$f_I(r) = \begin{cases} 0 & r \geq r_c \\ 1 & r < r_c \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

Où r_c : est le rayon du cœur.

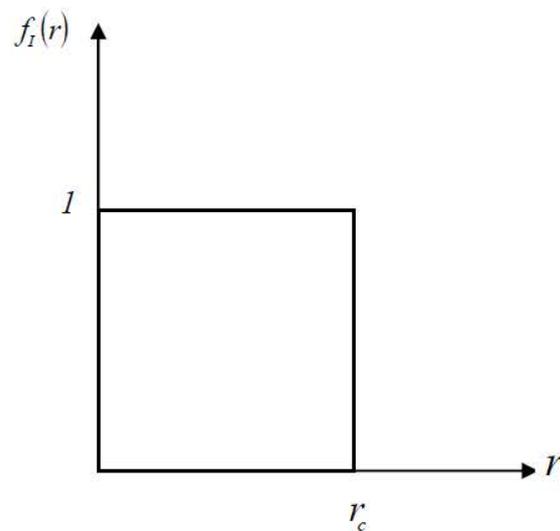


Figure II- 1 : Fonction de Heine et Abarenkov.

II-5-2-2-La fonction de Gauss :

La forme Gaussienne est représentée dans la (figure II-2) et donnée par l'expression suivante [19]:

$$f_i(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{r_c^2}\right) \quad (\text{II-25})$$

Et dont la représentation serait comme suit[17] :

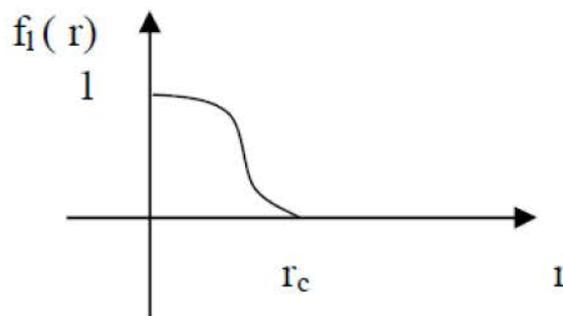


Figure II -2 : Fonction de Gauss.

II-5-2-3-La fonction d'Ashcroft :

Dans cette fonction la fonction $f_i(r)$ est nulle

$$f_i(r) = 0 \quad (\text{II-26})$$

L'indice zéro se réfère au paramètre non masqué. Cette dernière équation montre que le potentiel répulsif dû à l'orthogonalisation de la fonction d'ondes des électrons de conduction sur les états du cœur, annule très exactement le potentiel coulombien à l'intérieur du cœur ionique [20].

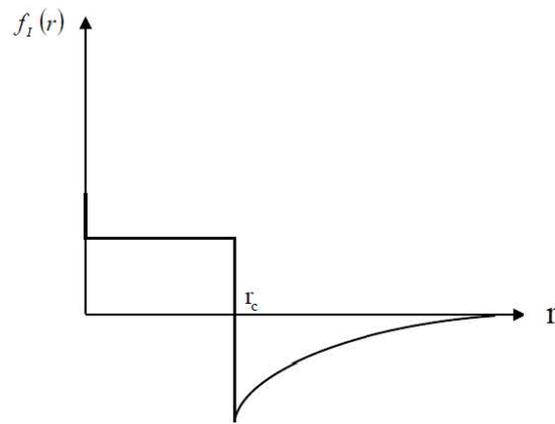


Figure II -3 : Fonction d'Ashcroft.

II-6-Pseudopotentiel empirique (EPM)

Bien que l'idée générale du pseudopotentiel a été adoptée durant de nombreuses années, et des modèles de potentiel proches de ceux utilisés dans de travaux récents ont été appliqués dans le cas des solides pas plus tard que 1930, l'utilisation moderne des pseudopotentiels a vu le jour dans les travaux de Phillips et Kleinman et Antoncik (PKA). Ces auteurs ont prouvé que la structure de bandes des métaux et semi-conducteurs *sp* (*sp-bonded*) peut être convenablement décrite à l'aide de quelques coefficients. En les ajustant aux valeurs expérimentales, ces coefficients peuvent permettre l'évaluation de plusieurs propriétés telles que la structure de bandes, la masse effective, l'énergie de la bande interdite, les propriétés optiques, ...etc. La méthode du pseudopotentiel empirique a été décrite en détail dans les revues de Heine et Kohen ainsi que dans le livre "Pseudopotentials in the Theory of Metals" par Harrison. Cette méthode représente plus qu'une procédure d'ajustement à l'expérience, dans le cadre d'une approximation où l'on considère que le potentiel total est une somme de potentiels sphériques de formes analytiques et transférables entre plusieurs structures (systèmes). Cette approximation a été testée dans différent cas fournissant, au minimum, des résultats semi quantitatifs. La méthode du pseudopotentiel empirique peut également être appliquée dans le cas des propriétés telles que les interactions électron-phonon, ou la maille déformée est considérée comme une structure différente. La simplicité de la méthode EPM, permet d'effectuer des calculs non faisables utilisant les pseudopotentiels *ab initio*. En plus l'avantage de disposer d'une représentation analytique, permet son utilisation pour n'importe quelle structure. Par exemple, son application aux films, "points quantiques" formés par des milliers d'atomes a été élaborée en utilisant des méthodes itératives [21].

La méthode du pseudopotentiel empirique est utilisée pour calculer des structures de bande des semiconducteurs et elle est appliquée pour les structures diamantes ou zinc blendes [13]. La méthode du pseudopotentiel empirique (E.P.M) résout le problème d'ajustement des facteurs de

forme expérimentaux $V(\vec{G})$ du pseudo-potentiel $V_P(\vec{r})$ qui représente la superposition linéaire des potentiels atomiques [8, 13].

$$V_P(\vec{r}) = \sum_{R, \vec{\tau}} V_a(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}) \quad (\text{II-27})$$

\vec{R} : est un vecteur du réseau direct.

$\vec{\tau}$: est un vecteur de la translation réseau direct.

La forme du potentiel dans le réseau réciproque est la suivante :

$$V_P(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} S(\vec{G}) V_a(\vec{G}) \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II-28})$$

$V_a(\vec{G})$: est le facteur de forme, ce facteur est un paramètre ajustable de manière à obtenir des structures de bande satisfaisante [17].

$S(\vec{G})$: Le facteur de structure est donné par l'équation suivante :

$$S(\vec{G}) = \frac{1}{N_a} \sum_r \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II-29})$$

N_a : Le nombre d'atomes 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 :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_P(r) \right) \Psi_n(r) = E_n(k) \Psi_n(r) \quad (\text{II-30})$$

n : représente l'indice de la bande.

Les fonction $\Psi_n(r)$ ont la forme de Bloch et peuvent être développé en une série d'ondes planes.

II-7-La méthode de calcul du (E.P.M) :

La Figure II-4 ci-dessous décrit les démarches de la procédure de l'approche du pseudopotentiel empirique local:

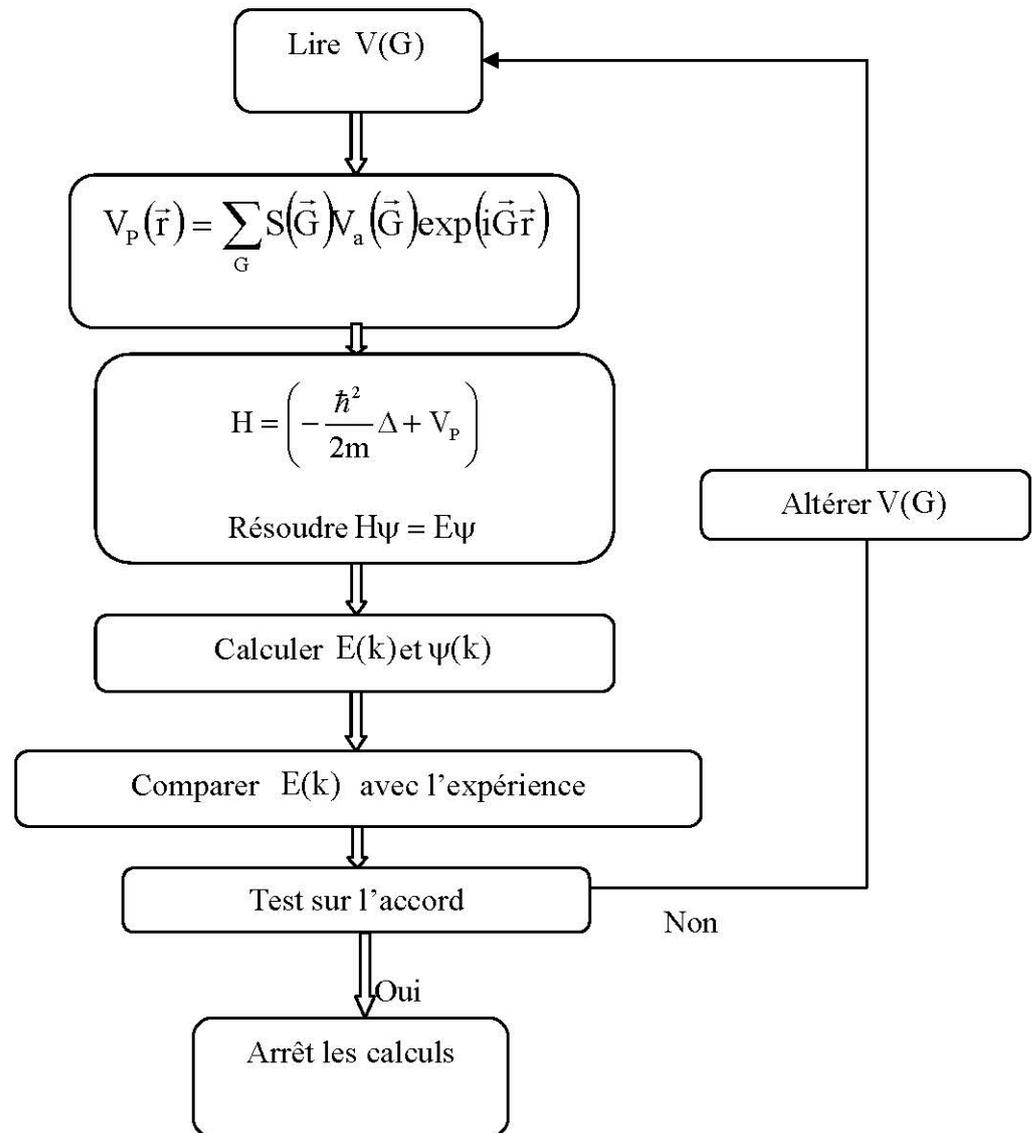


Figure.II-5: L'approche du pseudopotentiel empirique local.

L'approximation du pseudopotentiel empirique local se base sur le bon choix des facteurs de forme $V(G)$ de la structure Zinc-blende à étudier et dont on connaît le paramètre de réseau. On injecte ces paramètres $V(G)$ dans l'équation de Schrödinger, les potentiels construits et après la résolution de l'équation séculaire par la méthode des électrons presque libres on obtient les valeurs propres des énergies $E(k)$, les coefficients des fonctions d'onde μ_k et les fonctions d'ondes $\Psi(k)$. Ces valeurs sont comparées avec ceux de l'expérience si un grand écart se présente, les facteurs de forme sont modifiés et le processus est répété jusqu'à la convergence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées [9].

Références:

- [1] B. Baurens, Master 1 de physique, université Claude Bernard Lyon 1, (France), 2010.
- [2] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, université Mentouri- Constantine, (Algérie), 2006.
- [3] H. Langueur, thèse de doctorat, Université Sétif I, 2014 .
- [4] N. Lebga, mémoire de magistère, université ferhat abbas-setif,(Algérie), 2011.
- [5] F. Boutaiba, thèse doctorat, université Mohamed Boudiaf d'Oran,(Algérie),2015 .
- [6] E. Fermi, NuovoCimento, 1934, **11**, 157.
- [7] H. J. Hellman, J. Chern. Phys, 1935, **3**, 61.
- [8] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Proprieties of Semiconductors, Berlin: Springer 1988.
- [9] N. H. Fars, thèse de doctorat, université Mouhamed Khider de Biskra, (Algérie), 2016 .
- [10] H. Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électronique, 4Ed Masson, 1998.
- [11] DJ. Trari, mémoire de magister, université Abou Bekr-Belkaid-Tlemcen (Algérie) ,2010.
- [12] N. Bouarissa, J. Phys. Chem. Solids, 2000, **61**, 109.
- [13] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys, 2001, **72**, 387.
- [14] F. Mezrag, mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf de M'sila, (Algérie), 2003.
- [15] J. Dura, thèse de doctorat, université Aix-Marseille, (France), 2012.
- [16] F. Barka, mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf de M'sila, (Algérie), 2004.
- [17] W. M. Kara, thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (Algérie), 2012.
- [18] F. Mezrag, thèse de doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, (Algérie), 2012.
- [19] L. Hannachi, thèse de doctorat, université de Sétif 1, (Algérie), 2010.
- [20] F. Benmakhlouf, thèse de doctorat d'état, université de Constantine, (Algérie), 2006.
- [21]A. Berghout, thèse de doctorat, université Paul verlaine-Metz (France),2007 .

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

III. 1. Introduction

La connaissance de la densité de charge dans les solides présente un intérêt fondamental, dans le domaine des sciences des matériaux notamment les propriétés chimiques et physiques des semi-conducteurs. Elle nous renseigné sur le caractère de la liaison chimique [1].

Plusieurs méthodes théoriques ont été développées pour l'étude des propriétés chimiques et physiques des matériaux. Cependant la méthode empirique des pseudopotentiels reste la méthode la plus simple qui offre les résultats les plus compatibles à l'expérience.

Le pseudopotentiel empirique est défini comme étant la superposition des pseudopotentiels atomiques de la forme :

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

Où:

$V_L(r)$ et $V_{NL}(r)$ sont respectivement la partie locale du pseudopotentiel et la partie non local.

Dans notre travail, on a pris en considération que la partie locale de telle sorte que la relation (IV- 1) devient :

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

Avec:

$S(G)$ sont les facteurs de structure et $V(G)$ les facteurs de forme, ces derniers ont été au départ tirés de la littérature, ensuite ajustés par la méthode des moindres carrés non linéaire nommée le modèle d'optimisation de Kobayasi et Nara [2], dont tous les paramètres sont optimisés sous un critère consistant à minimiser la moyenne de la racine carrée, de l'écart des gaps des niveaux d'énergie calculés par la méthode des pseudopotentiels par rapport à ceux trouvés expérimentalement, définie par [2-3]:

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

Où : $\Delta E_{ij} = E_{ij}^{exp} - E_{ij}^{cal}$

E_{ij}^{exp} , E_{ij}^{cal} Sont respectivement les énergies observées et calculées entre le $i^{ième}$ état correspondant au vecteur d'onde ($K = K_i$) et le $j^{ième}$ état en ($K = K_j$) du $m^{ième}$ paire choisi (i,j), n est le nombre des paramètres du pseudo potentiel empirique à déterminer.

Les valeurs des paramètres induits au départ seront améliorées par itérations successives jusqu'à ce que δ soit minimale.

Les facteurs de formes symétriques (V_s) et antisymétriques (V_a) ajustés en (Ryd) ainsi que leurs paramètres du réseau des semi-conducteurs étudiés dans la Phase zinc-blend sont présentés dans le tableau (III-1) [4].

Tableau III-1 : les facteurs de forme symétrique et antisymétrique ajustés en (Ryd) des matériaux semi-conducteurs HgTe et ZnTe dans la phase zinc blende ainsi que les paramètres du réseau en (Å^0).

Composés	a(Å^0)	Facteurs de formes (Ryd)					
		V_s (3)	V_s (8)	V_s (11)	V_a (3)	V_a (4)	V_a (11)
HgTe	6.461	-0.1944	-0.0126	0.0518	0.0353	0.2032	0.0725
ZnTe	6.1037	-0.2889	0.0	0.051 43	0.016 334	0.1422	-0.1261

L'utilisation de ces paramètres dont les valeurs mentionnées dans le tableau (III-1) nous a permis de calculer les densités de charge dont elles sont des outils efficaces pour prédire les liaisons de nos matériau.

III. 2. La densité de charge électronique :

La densité de charge électronique est l'une des caractéristiques qui découle de la structure de bande, elle est d'une utilité primordiale, lorsque les propriétés chimiques et physiques présentent un intérêt dans les matériaux semi-conducteurs. Elle nous permet de connaître le type de liaisons établit entre les composants du matériau, d'où les propriétés optiques et électroniques. Contrairement aux propriétés électroniques un grand intérêt est apporté récemment sur les propriétés structurales, et en particulier sur les propriétés de liaison des semi-conducteurs et des isolants. Une idée réaliste sur la distribution de charge électronique est obtenue lors d'un traitement

des densités de charges qui s'effectue dans le gap direct, donnant ainsi une vue réelle sur le caractère ionique de la liaison [5].

III. 3. Calcul de la densité de charge :

Après avoir résolu l'équation de Schrödinger pour les fonctions d'ondes $\psi(r)$:

$$H \psi_{n,k}(r) = E_{n,k}(r) \quad (\text{III-4})$$

$\psi_{n,k}$: Pseudo fonction d'onde.

n, k : sont respectivement le numéro de la bande et le vecteur d'onde de l'état.

La densité de charge électronique peut être calculée comme une fonction positionnelle dans le cristal en élevant au carré la fonction d'onde pour chaque état sommant par la suite la contribution de tous les états.

$$\psi_i(r) = e \sum_{n,k} (\psi_{n,k}(r))^2 \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas, où on s'intéresse à une certaine région spatiale de la zone de Brillouin :

$$\psi(r) = e(\psi_{n,k}(r))^2 \quad (\text{III-6})$$

J. P. Walter et al. [6] ont pu calculer la densité de charge en utilisant un modèle de 360 point de coordonnées.

$$\frac{1}{16}(2S + 1, 2m + 1, 2n + 1) \text{ unité de } \frac{2\pi}{a}$$

S, m, n : sont des entiers.

Tandis que Baldereschi [7], a utilisé la technique du point moyen, pour la structure zinc blende. Ce point est de coordonnées :

$$\frac{2\pi}{a}(0,63223, 0.231, 0.00)$$

Chadi et Cohen [5] ont développé le modèle des points spéciaux en démontrant qu'en utilisant uniquement deux point spéciaux, la possibilité de calculer la densité de charge est très grande. Les deux points sont :

$$K_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad K_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

III. 4. La densité de charge pour chaque bande de valence au point Γ :

La densité de charges électroniques a été calculée, en utilisant les fonctions d'ondes obtenues à partir du calcul de la structure de bande électronique. La densité de charge pour chaque bande de valence peut être écrite comme :

$$\rho_n(r) = \sum_k e |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{III-7})$$

Avec :

$k = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$ représente le point de haute symétrie Γ (a est la constante de réseau) et n est

le numéro de la bande de valence.

Il est à noter que la plus grande contribution ionique provient de la première bande de valence pour les deux composés HgTe et ZnTe.

Tableau III-2 : les facteurs d'ionocité

Composés	f_i		
	Phillips [8]	Christensen [9]	Harrison [10]
HgTe	0.650	0.740	0.78
ZnTe	0.609	0.560	0.68

III. 4. 1. La première bande de valence :

Dans les figures (III-1), (III-2) nous montrons la densité de charges des électrons de la première bande de valence calculée suivant les directions [111] et dans les plans (110) au point Γ pour les composés binaires HgTe et ZnTe. On peut noter la distribution de la densité de charge est localisée au site anionique (Te) par rapport au site cationique (Zn, Hg). Pratiquement, la densité de charge dans les sites interstitiels est nulle. Le déplacement du maximum de la densité de charges vers le côté de l'anion est dû à une différence de potentiel du cation et de l'anion dans chaque cas du composé binaire. Cependant, la densité de charge électronique est légèrement asymétrique autour du centre de la liaison, ainsi le transfert important de charge du cation, vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation. Cette différence de potentiel est responsable du caractère de l'ionocité présent dans la liaison.

III. 4. 2. La deuxième bande de valence :

Les figures (III-3), (III-4) représentent la densité de charges des électrons de la deuxième bande de valence calculée suivant les directions [111] et dans les plans (110) au point Γ pour les composés binaires HgTe et ZnTe structure zinc-blende. Dans la deuxième bande de valence du composé

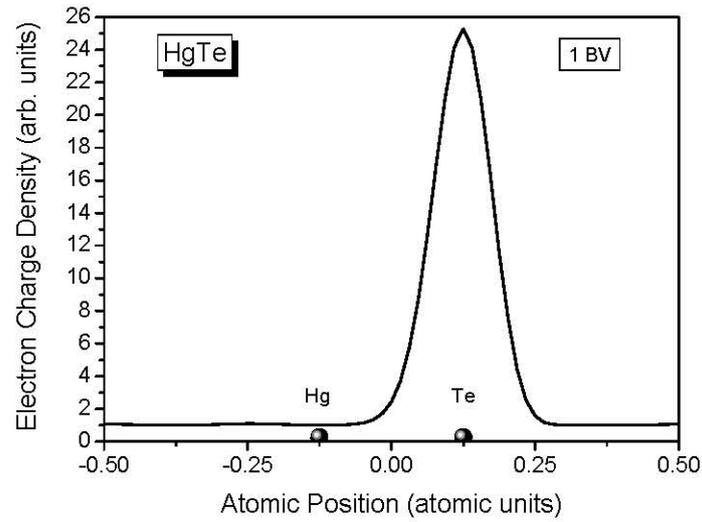
HgTe, la distribution de la densité de charge est localisée au site anionique (Te) par rapport au site cationique (Hg) avec une charge considérable entre les deux sites atomiques mais légèrement vers le côté cationique (Hg) et une charge importante est localisée aux sites interstitiels côté cationique (Hg). Par contre pour le composé ZnTe, la densité de charge est plus faible.

III. 4. 3. La troisième bande de valence :

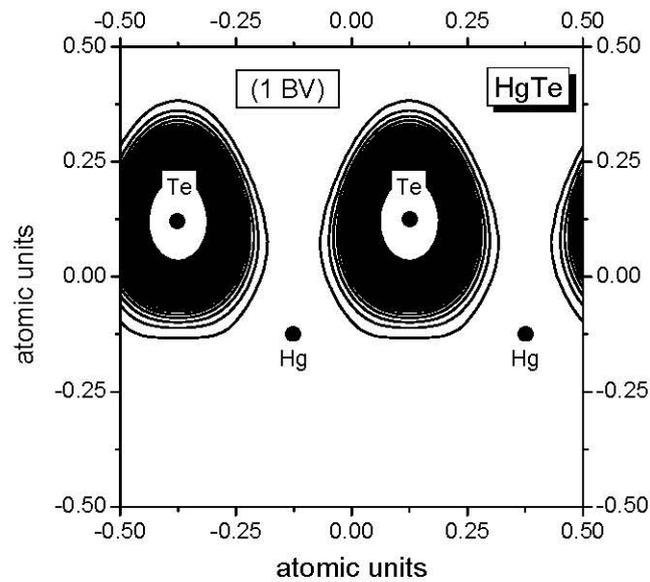
Les figures (III-5), (III-6) présentent la densité de charges des électrons de la troisième bande de valence calculée suivant les directions [111] et dans les plans (110) au point Γ pour les composés binaires HgTe et ZnTe. Nous remarquons que la distribution de la densité de charge est localisée au centre de la liaison et que la plus part de la densité est localisée au site anionique (Te) par rapport au site cationique (Zn, Hg) ; mais la densité de charge du composé binaire HgTe est plus bas par rapport à celle du composé binaire ZnTe, et dans les sites interstitiels la densité de charge est presque nulle.

III. 4. 4. La quatrième bande de valence :

Dans les figures (III-7), (III-8) nous montrons la densité de charges des électrons de la quatrième bande de valence calculée suivant les directions [111] et dans les plans (110) au point Γ pour les composés binaires HgTe et ZnTe. On peut noter la même constatation a été faite sur cette bande mais avec une faible intensité.

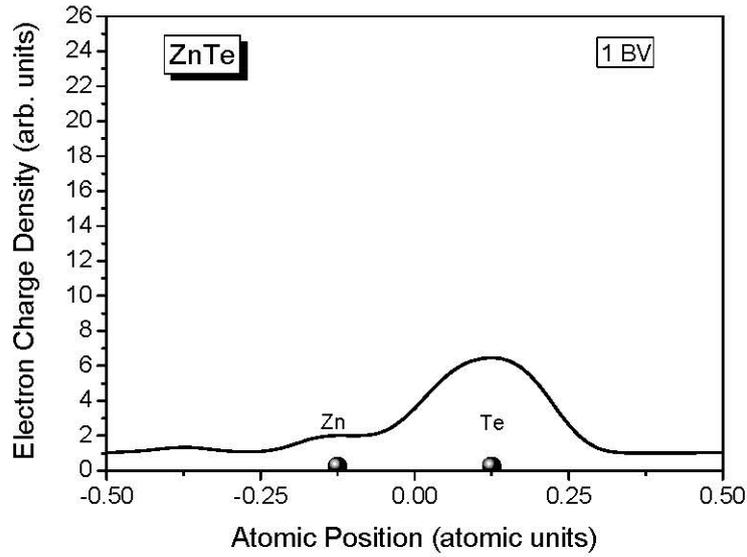


(a)

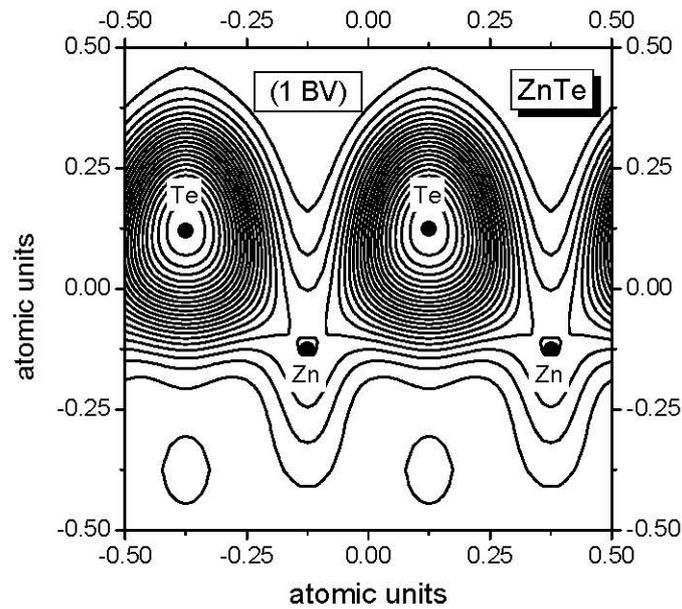


(b)

Fig. III-1 : Densité de charges électroniques de la première bande de valence au point Γ du composé HgTe (a) profil suivant la direction $[111]$, (b) contour dans le plan (110)

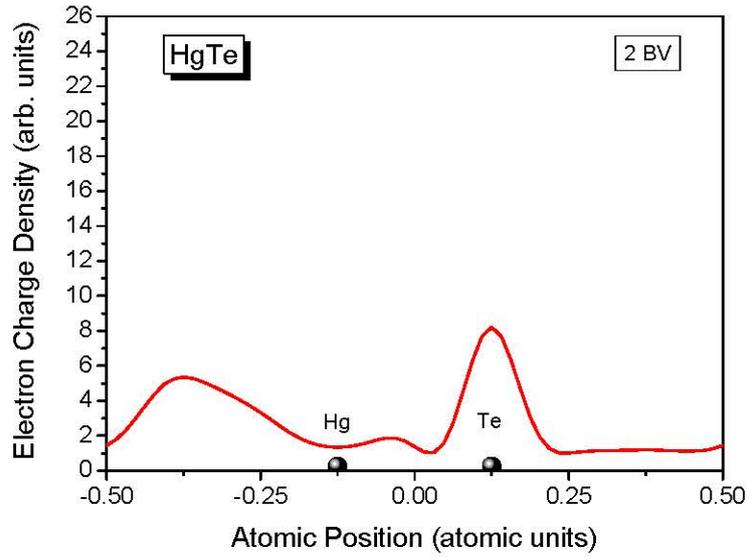


(a)

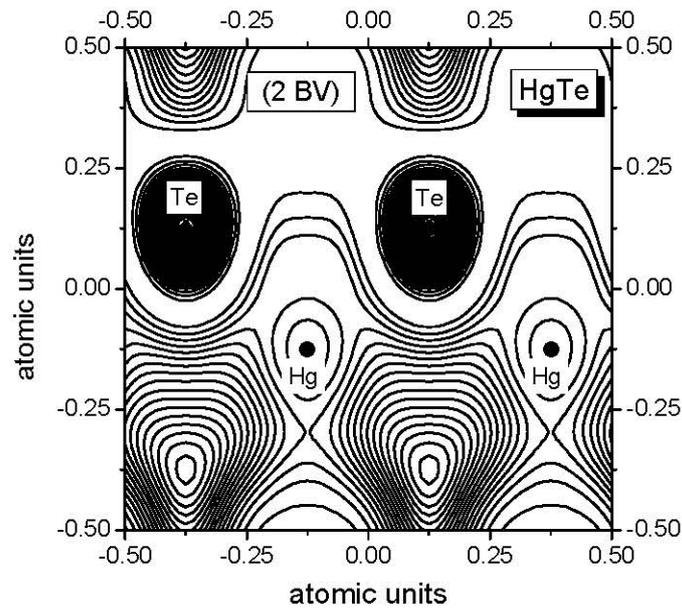


(b)

Fig. III-2 : Densité de charges électroniques de la première bande de valence au point Γ du composé ZnTe (a) profil suivant la direction $[111]$, (b) contour dans le plan (110) .

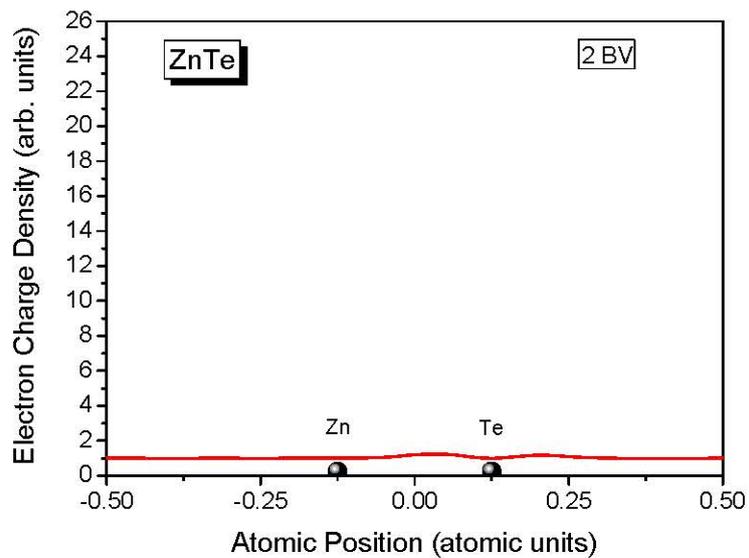


(a)

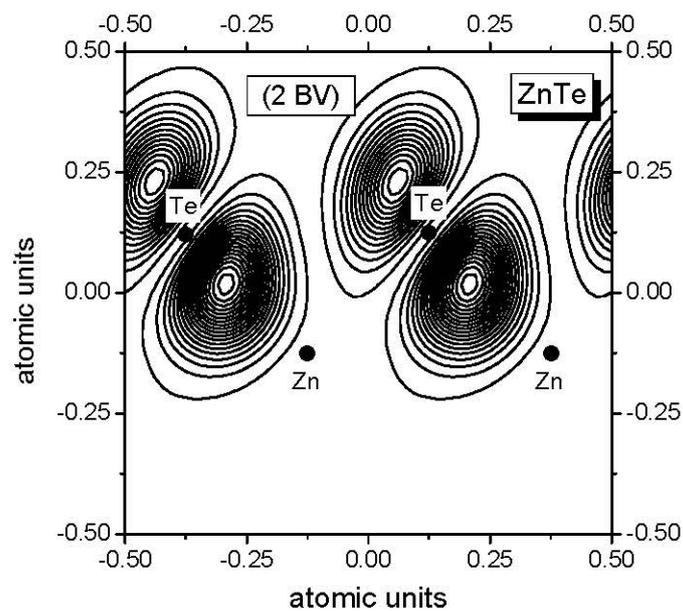


(b)

Fig. III-3 : Densité de charges électroniques de la deuxième bande de valence au point Γ du composé HgTe (a) profil suivant la direction $[111]$, (b) contour dans le plan (110) .

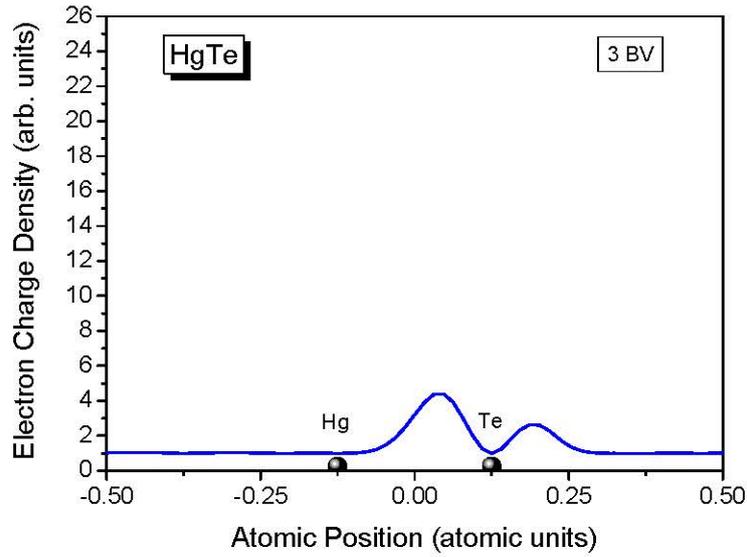


(a)

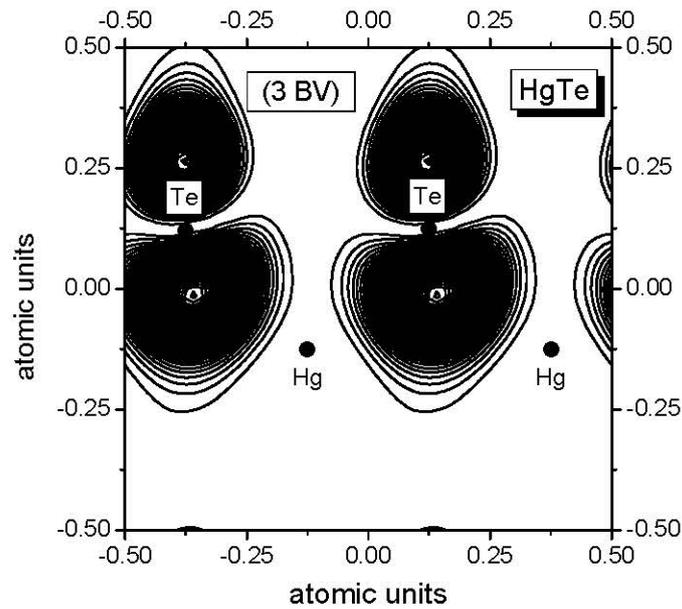


(b)

Fig. III-4 : Densité de charges électroniques de la deuxième bande de valence au point Γ du composé ZnTe (a) profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).

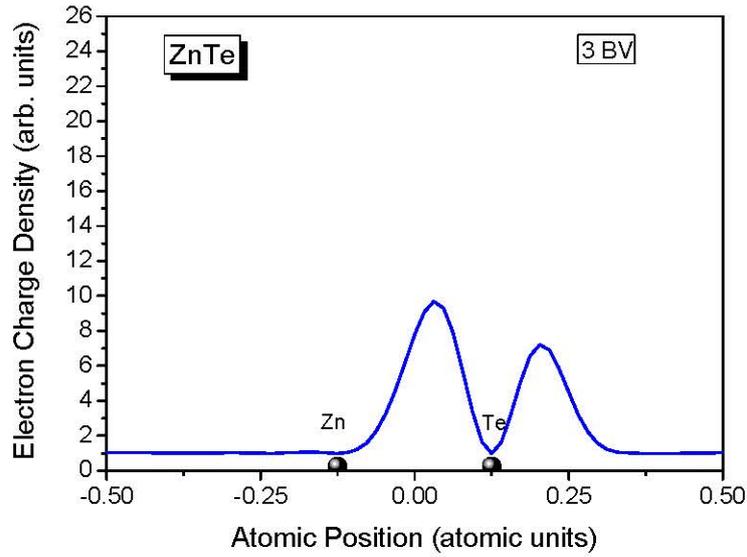


(a)

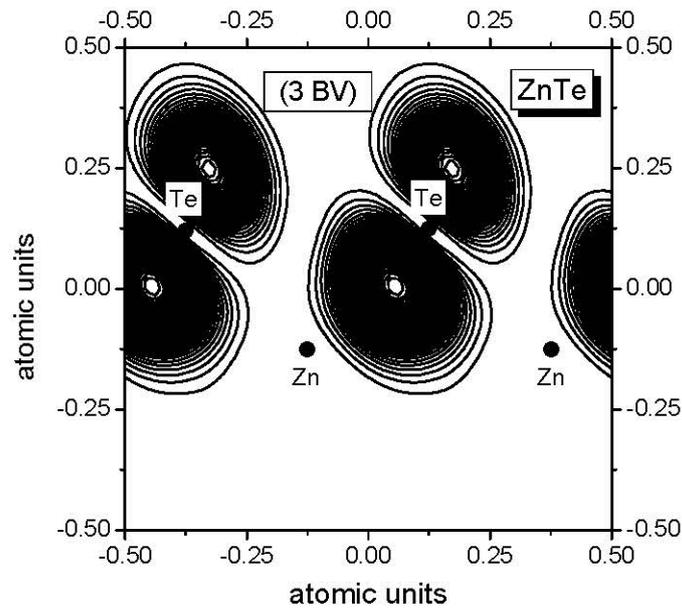


(b)

Fig. III-5 : Densité de charges électroniques de la troisième bande de valence au point Γ du composé HgTe (a) profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).

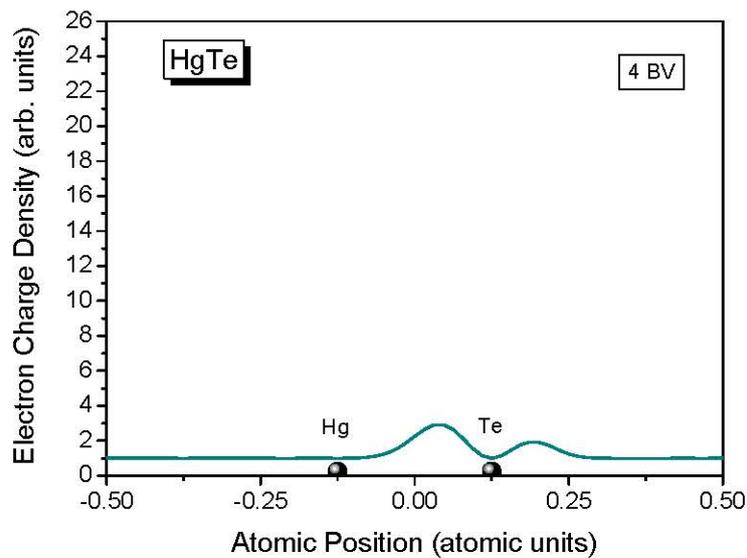


(a)

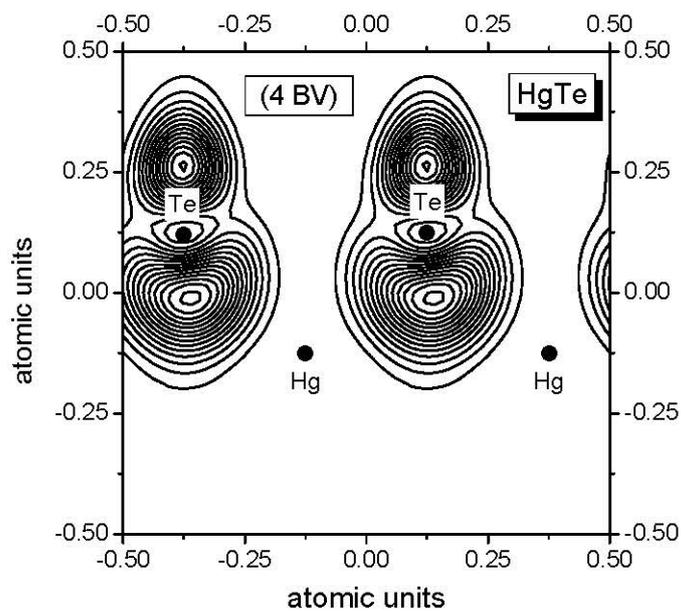


(b)

Fig. III-6 : Densité de charges électroniques de la troisième bande de valence au point Γ du composé ZnTe (a) profil suivant la direction $[111]$, (b) contour dans le plan (110) .

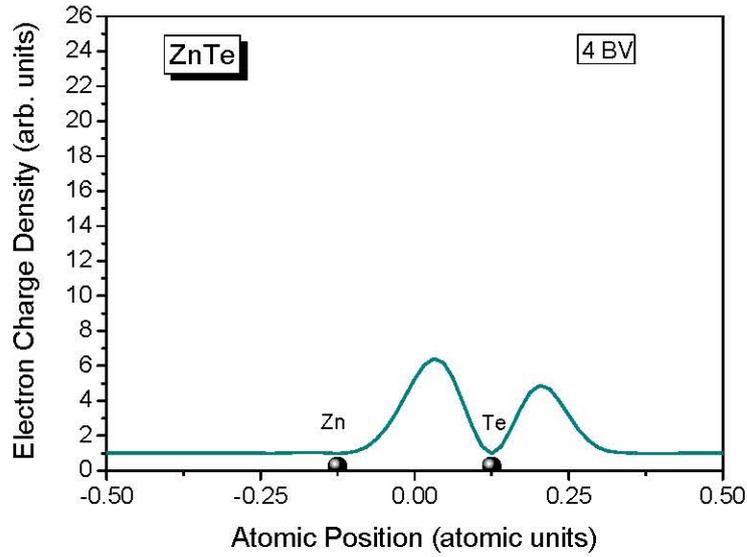


(a)

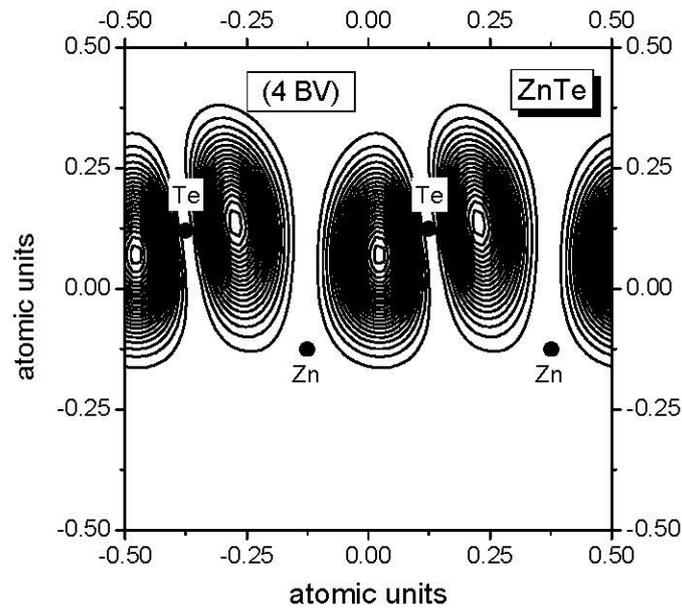


(b)

Fig. III-7 : Densité de charges électroniques de la quatrième bandes de valence au point Γ du composé HgTe (a)profil suivant la direction [111], (b) contour dans le plan (110).



(a)



(b)

Fig. III-8 : Densité de charges électroniques de la quatrième bande de valence au point Γ du composé ZnTe (a)profil suivant la direction $[111]$, (b) contour dans le plan (110) .

III. 5. La somme des quatre bandes de valence au point Γ des composés binaires :

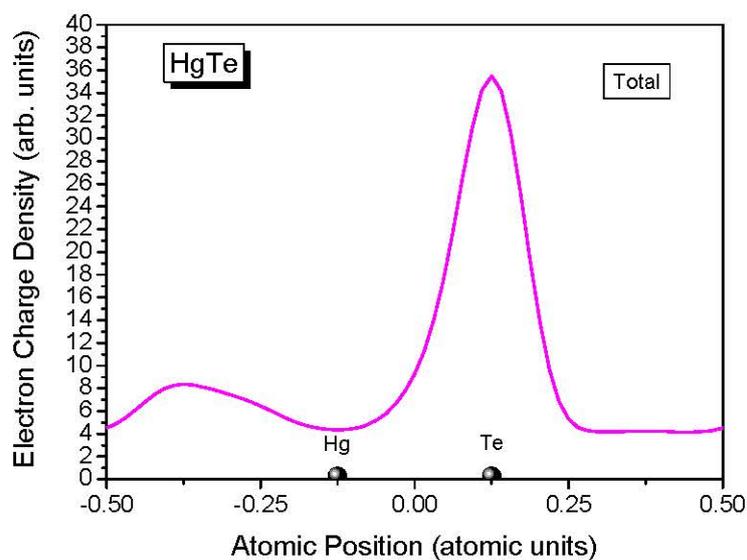
La sommation est sur tous les états dans la zone de Brillouin pour une bande donnée n . Dans ce travail, nous sommes intéressés seulement par un point de haute symétrie Γ dans la zone de Brillouin pour la bande considérée :

$$\rho(r) = e |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{III-8})$$

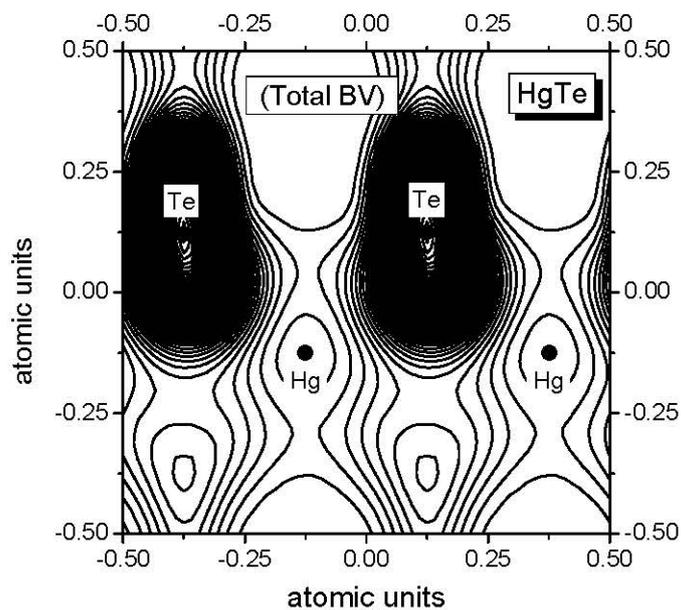
Avec : $k = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$ représente le point de haute symétrie Γ (a est la constante du réseau) et n égal à 5 pour la première bande de conduction.

Dans les figures (III-9), (III-10) nous montrons la densité de charges électronique de la somme des quatre bandes de valence au point Γ calculée suivant les directions $[111]$ et dans les plans (110) pour les composés binaires HgTe et ZnTe. On peut noter que la plus part de la charge électronique est située au site anionique (Te) et presque aucune charge au site cationique (Hg) pour le composé HgTe avec une charge importante au site interstitiel côté cationique (Hg). Le transfert important de charges du cation vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation. Cette différence de potentiel est responsable du caractère de l'ionicté présent dans la liaison.

Pour le composé ZnTe, une distribution asymétrique des charges avec la majorité, se trouvant entre les sites atomiques. La densité de charge est concentrée à mi-chemin entre les deux atomes. Ceci indique la présence de la liaison mélangée ionique-covalente. Pratiquement, il n'y a presque aucune charge dans les régions interstitielles.

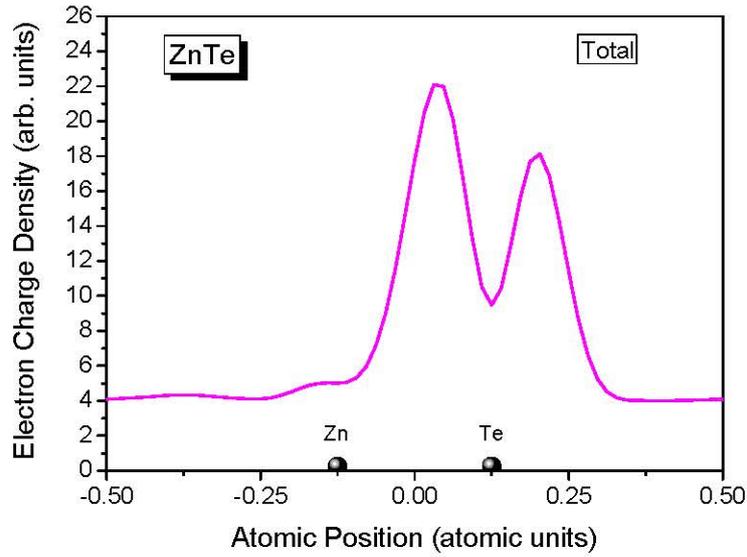


(a)

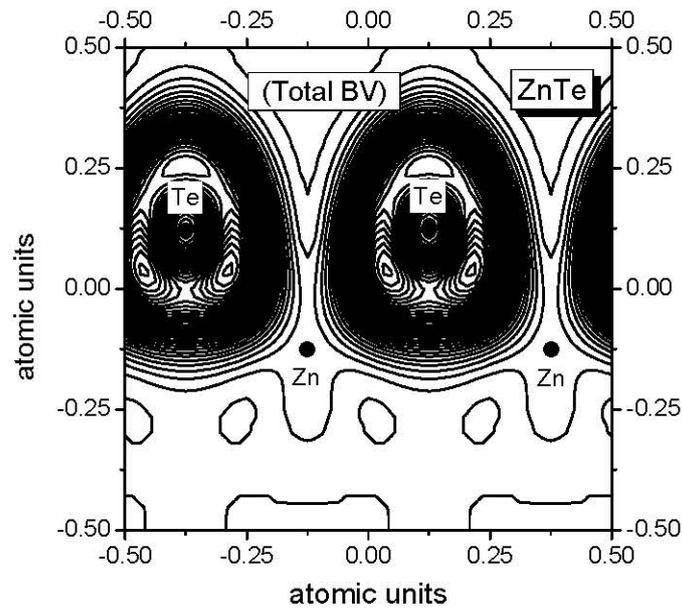


(b)

Fig. III-9 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point Γ du composé HgTe (a) profil suivant la direction $[111]$, (b) contour dans le plan (110) .



(a)



(b)

Fig. III-10 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point Γ du composé ZnTe (a) profil suivant la direction $[111]$, (b) contour dans le plan (110) .

III.6. Profil des quatre bandes de valence et la somme des composés binaires HgTe et ZnTe :

Dans la figure (III-11) le maximum de la densité de charge est localisé du côté anionique mais avec une grande importance pour le "HgTe" que pour le "ZnTe". Ainsi qu'une quantité de la charge est localisé autour du côté cationique (Zn, Hg) et presque aucune charge dans les régions interstitielles. Cette distribution asymétrique autour du centre de la liaison ainsi que le transport important de charge du cation (II) vers l'anion (VI) indique que l'anion possède un potentiel plus fort que le cation (Zn, Hg). Cette situation est différente de celle trouvée dans les semi-conducteurs avec la structure du diamant [11-13] où la densité de charge est concentrée à mi-chemin entre les deux atomes [14]. Cette différence de potentiel est responsable du caractère d'ionicté présent dans l'anion. On note que le décalage de la densité de charge vers l'anion Te est plus important pour le composé HgTe que pour le composé ZnTe et ce le signifie que le composé HgTe est plus ionique que le composé ZnTe; voir l'ionicté établi par les auteurs, Phillips [8], Christensen [9] et Harrison [10] dans le tableau III-2.

Dans les composés HgTe et ZnTe seulement la plus basse bande (1^{ière} bande de valence) a en grande partie un caractère type S, vu clairement au site de l'anion donnant alors le caractère ionique à cette bande.

Pour le composé ZnTe, la 2^{ème}, la 3^{ème} et la 4^{ème} bande de valence ont un caractère type P (la densité de charge est concentrée à mi-chemin entre les deux atomes) donnant alors le caractère covalent à ces bandes.

Même constatation a été faite pour le composé HgTe. Cette remarque concerne la 3^{ème} et la 4^{ème} bande de valence par contre la deuxième bande de valence est une mixture de caractère ionicovalent et le caractère ionique est plus prononcé dans cette bande (2^{ème} bande de valence).

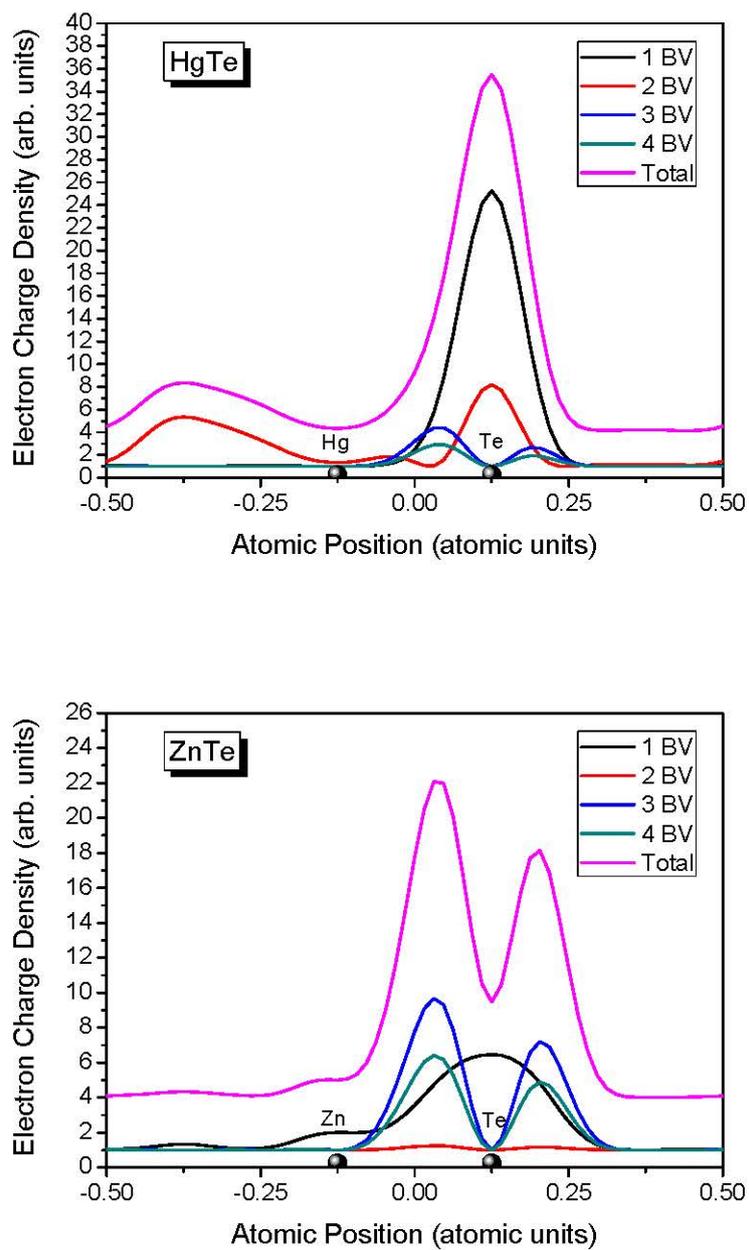


Fig. III-11 : Profil de la densité de charges électroniques des quatre bandes de valence et la somme au point Γ des composés binaires HgTe et ZnTe suivant la direction [111].

III. 7. L'effet de désordre :

III. 7. 1. La première bande de valence :

La figure (III-12) présente la densité de charge électronique de la première bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$ pour $x=0.5$, profil suivant la direction $[111]$ sans désordre et avec désordre. On peut noter que la distribution de la densité de charge est localisée au site anionique (Te) par rapport au site cationique (Zn, Hg). Pratiquement, la densité de charge dans les sites interstitiels est nulle. L'effet de désordre compositionnel semble avoir un effet d'augmenter la densité de charge électronique de la première bande de valence pour le profil et le contour.

III. 7. 2. La deuxième bande de valence :

La figure (III-13) présente la densité de charge électronique de la deuxième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$ pour $x=0.5$, profil suivant la direction $[111]$ sans désordre et avec désordre. Cette figure est semblable à celle observée pour les composés ternaires III-V. Dans la deuxième bande de valence la distribution de la densité de charge est centrée au centre de la liaison et que la plus part de la densité est décalée un petit peu côté site anionique (Te) par rapport au site cationique (Zn, Hg). Pratiquement, la densité de charge dans les sites interstitiels est nulle. L'effet de désordre compositionnel est très clair, on note qu'il y a une diminution de la densité de charge avec la même forme.

III. 7. 3. La troisième bande de valence :

La figure (III-14) présente la densité de charge électronique de la troisième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$ pour $x=0.5$, profil suivant la direction $[111]$ sans désordre et avec désordre. Nous remarquons que la distribution de la densité de charge électronique est semblable à celle observée pour la deuxième bande de valence au point Γ et que la charge électronique est centrée au centre de la liaison et que la plus part de la densité est décalée un petit peu côté site anionique (Te), mais avec une intensité plus importante. La densité de charge dans les sites interstitiels est presque nulle. L'effet de désordre compositionnel est très important, on observe une augmentation considérable de la densité de charge électronique.

III. 7. 4. La quatrième bande de valence :

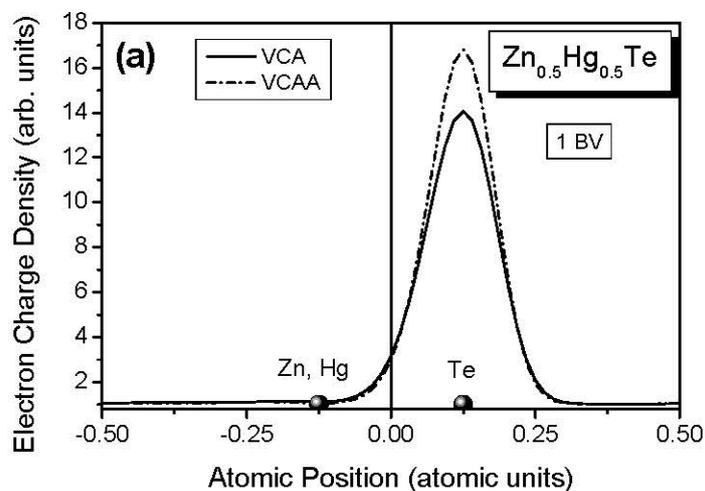
La figure (III-15) présente la densité de charge électronique de la quatrième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$ pour $x=0.5$, profil suivant la direction $[111]$ sans désordre et avec désordre. On peut noter que la distribution de la densité de charge électronique est localisée au centre de la liaison et que la plus part de la densité est décalée un petit peu côté site anionique (Te) par rapport au site cationique (Zn, Hg). Pratiquement, la densité de charge dans les sites interstitiels est nulle. L'effet de désordre compositionnel est négligeable par rapport à la densité de charge électronique de la troisième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$ pour $x=0.5$ (figure III-14).

III. 7. 5. La somme des quatre bandes de valence au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$:

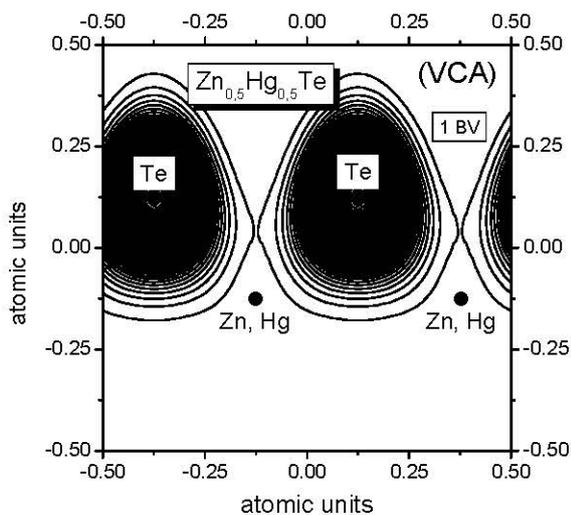
La figure (III-16) présente la densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$, profil suivant la direction $[111]$ sans désordre et avec désordre. Cette figure est semblable à celle observée pour la première bande de valence du composé HgTe. On peut noter que la distribution de la densité de charge est localisée au site anionique (Te) par rapport au site cationique (Zn, Hg). Pratiquement, la densité de charge dans les sites interstitiels est nulle. Le déplacement du maximum de la densité de charges vers le côté de l'anion est dû à une différence de potentiel du cation et de l'anion dans chaque cas du composé binaire. Cependant, la densité de charge électronique est légèrement asymétrique autour du centre de la liaison, ainsi le transfert important de charge du cation, vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation. Cette différence de potentiel est responsable du caractère de l'ionicté présent dans la liaison.

Nous pouvons conclure que la contribution varie de chaque bande dans la somme des quatre bandes de valence de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$.

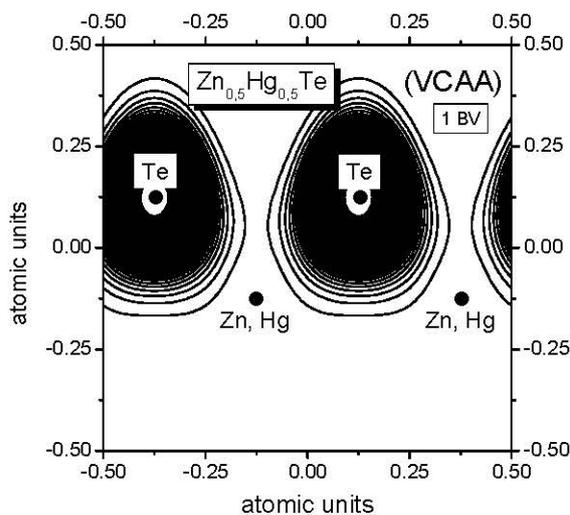
Essentiellement le caractère ionique est fourni par la première bande, et le reste de bandes fournit le caractère covalent. Cependant, il y a quelques exceptions là où la situation est renversée. Cette étude prouve que si la première bande est ionique donc le reste de bandes est covalente et vice versa, en plus la variation de x pourrait changer la nature de la liaison. Cette étude est conforme de celle trouvée par Aourag et *al.* [15].



(a)

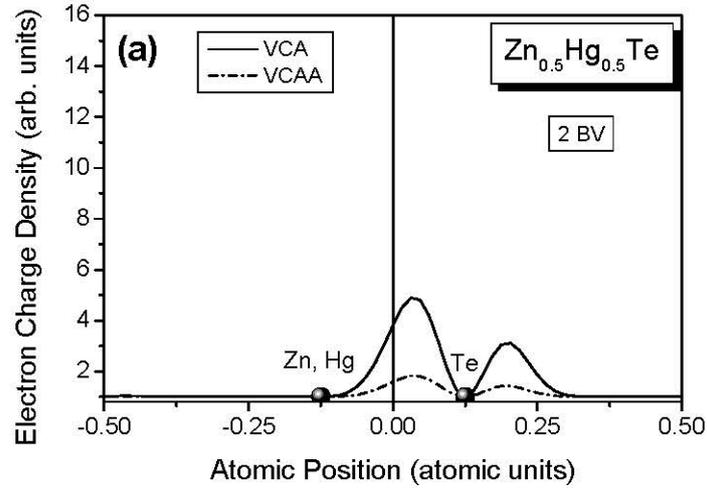


(b)

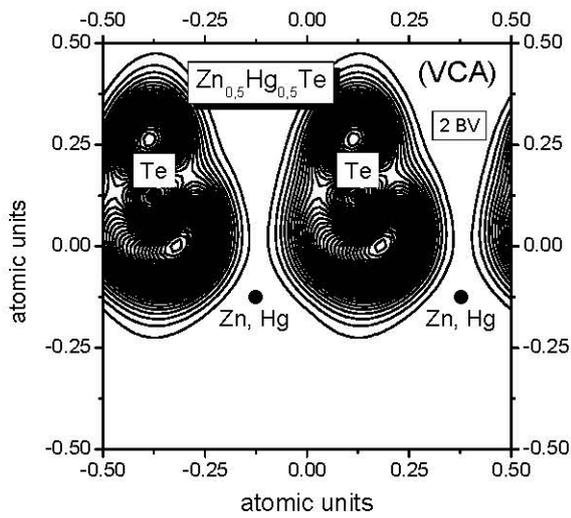


(c)

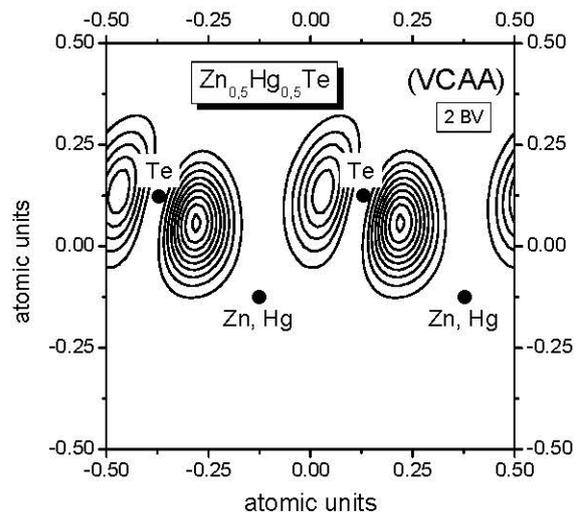
Fig. III-12 : Densité de charges électroniques de la première bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction $[111]$ sans désordre (—) et avec désordre (---), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.



(a)

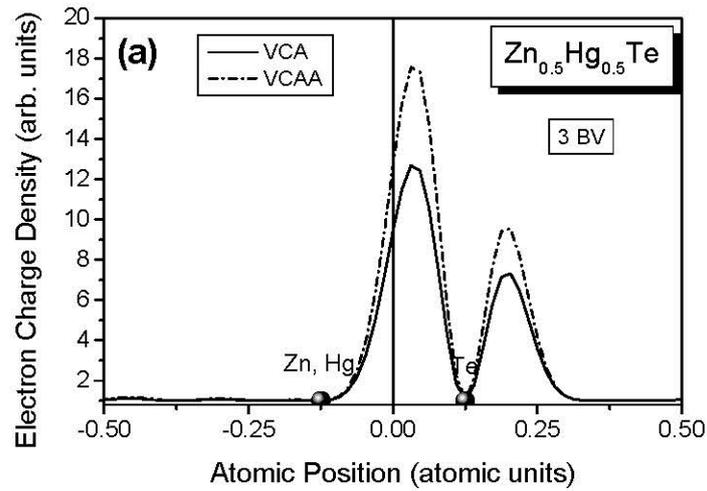


(b)

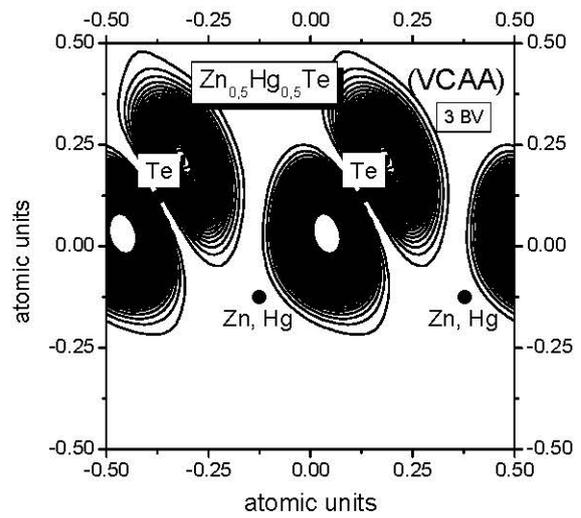
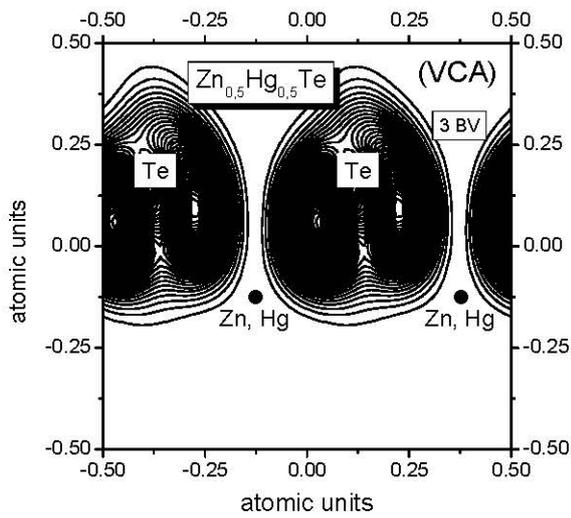


(c)

Fig. III-13 : Densité de charges électroniques de la deuxième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction $[111]$ sans désordre (—) et avec désordre (---), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.



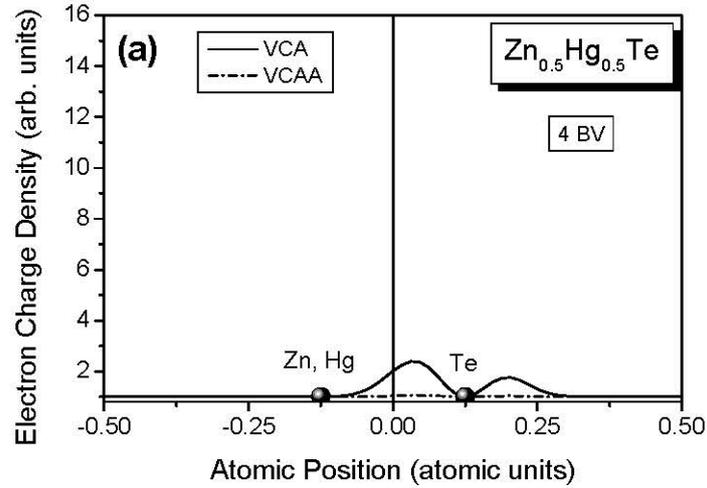
(a)



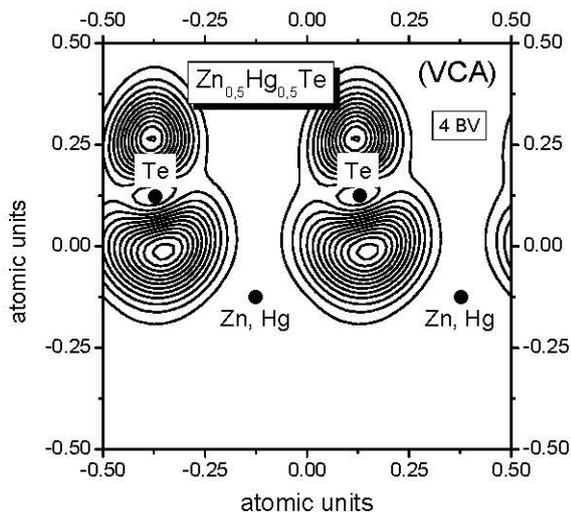
(b)

(c)

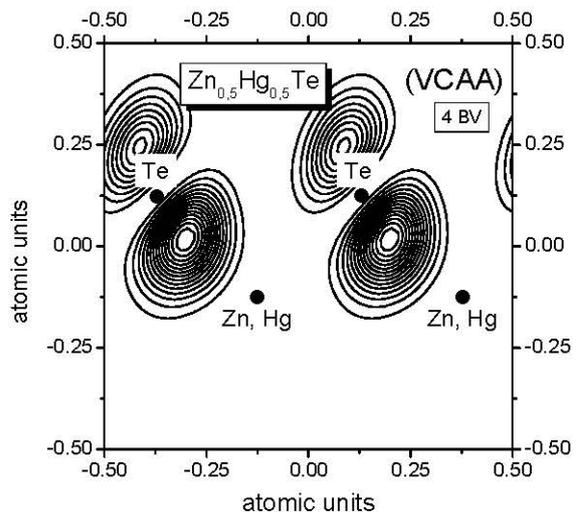
Fig. III-14 : Densité de charges électroniques de la troisième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction $[111]$ sans désordre (—) et avec désordre (---), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.



(a)

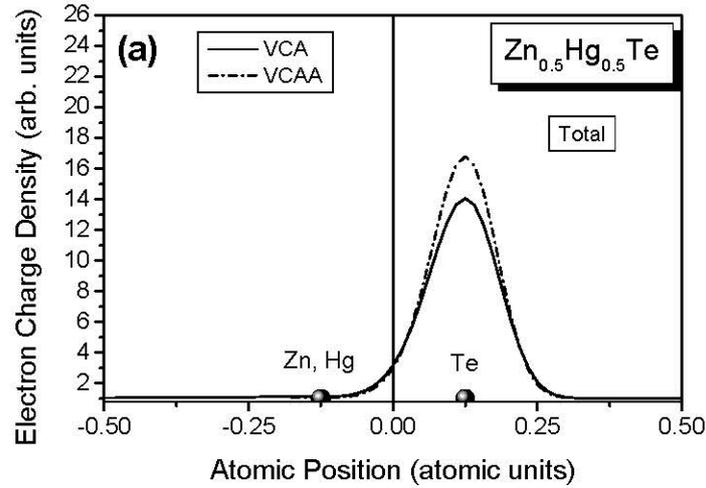


(b)

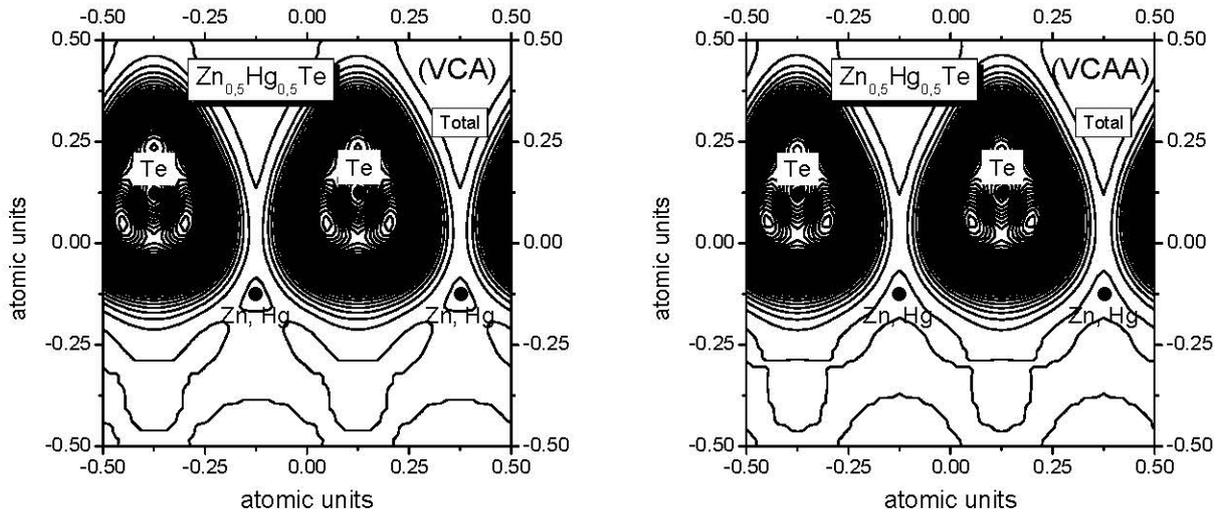


(c)

Fig. III-15 : Densité de charges électroniques de la quatrième bande de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction $[111]$ sans désordre (—) et avec désordre (---), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.



(a)



(b)

(c)

Fig. III-16 : Densité de charges électroniques de la somme des quatre bandes de valence au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$ (a) profil suivant la direction $[111]$ sans désordre (—) et avec désordre (- - -), (b) contour dans le plan (110) sans désordre et (c) avec désordre.

II. 8. La densité de charge pour la première bande de conduction au point Γ :

La figure (III-17), représente la densité de charge des électrons de la première bande de conduction au point Γ profil suivant la direction $[111]$ et contour dans le plan (110) , pour les composés binaires $HgTe$ et $ZnTe$. Pour le composé $HgTe$, une charge électronique très importante

est localisée entre le cation et l'anion caractérise une orbitale liante. Aucune charge électronique dans les sites atomiques avec une quantité de charge électronique au site interstitiel côté anionique (Te) et presque aucune charge électronique au site interstitiel côté cationique (Hg). Par contre pour le composé ZnTe, nous remarquons l'absence totale des charges électroniques entre le cation et l'anion, caractérise une orbitale anti-liante. Cependant la distribution de la densité de charge est localisée au site cationique (Zn) par rapport au site anionique (Te). Ces distributions sont concentrées au niveau du cation et de l'anion. Cette distribution de charges est du type « s ».

Ainsi, la densité de charge électrique est plus importante dans la région interstitielle côté cationique (Zn).

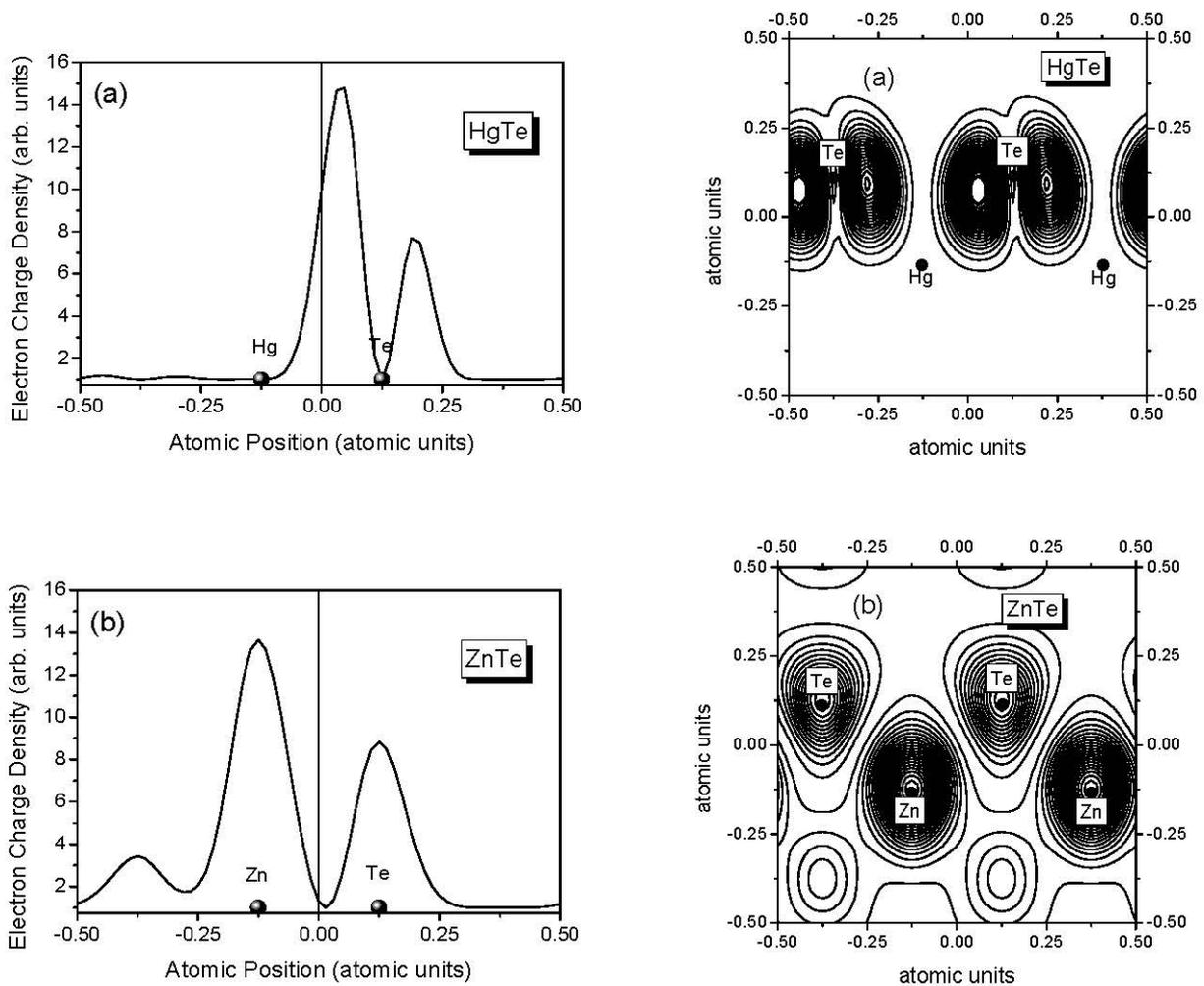


Figure III-17 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ profil suivant la direction $[111]$ et contour dans le plan (110) des composés binaires : (a) HgTe, (b) ZnTe.

III. 8. 1. L'effet du désordre:

Les figures (III-18)-(III-20), représentent la densité de charge de la première bande de conduction au point Γ , suivant la direction $[111]$, calculée aussi par V.C.A et la V.C.A. Améliorée pour des différentes compositions x du zinc. Les résultats montrent aussi que l'évolution de la première bande de conduction pour différentes concentrations x du zinc demeure inchangée sous l'effet du désordre et l'effet du désordre est presque négligeable. Nous remarquons un très fort caractère autour de l'anion. Cependant la densité de charge électrique entourant l'anion (Te) est plus grand que celle entourant les cations (Zn, Hg). Ceci est conforme aux distributions de charges des composés III-V [16-22].

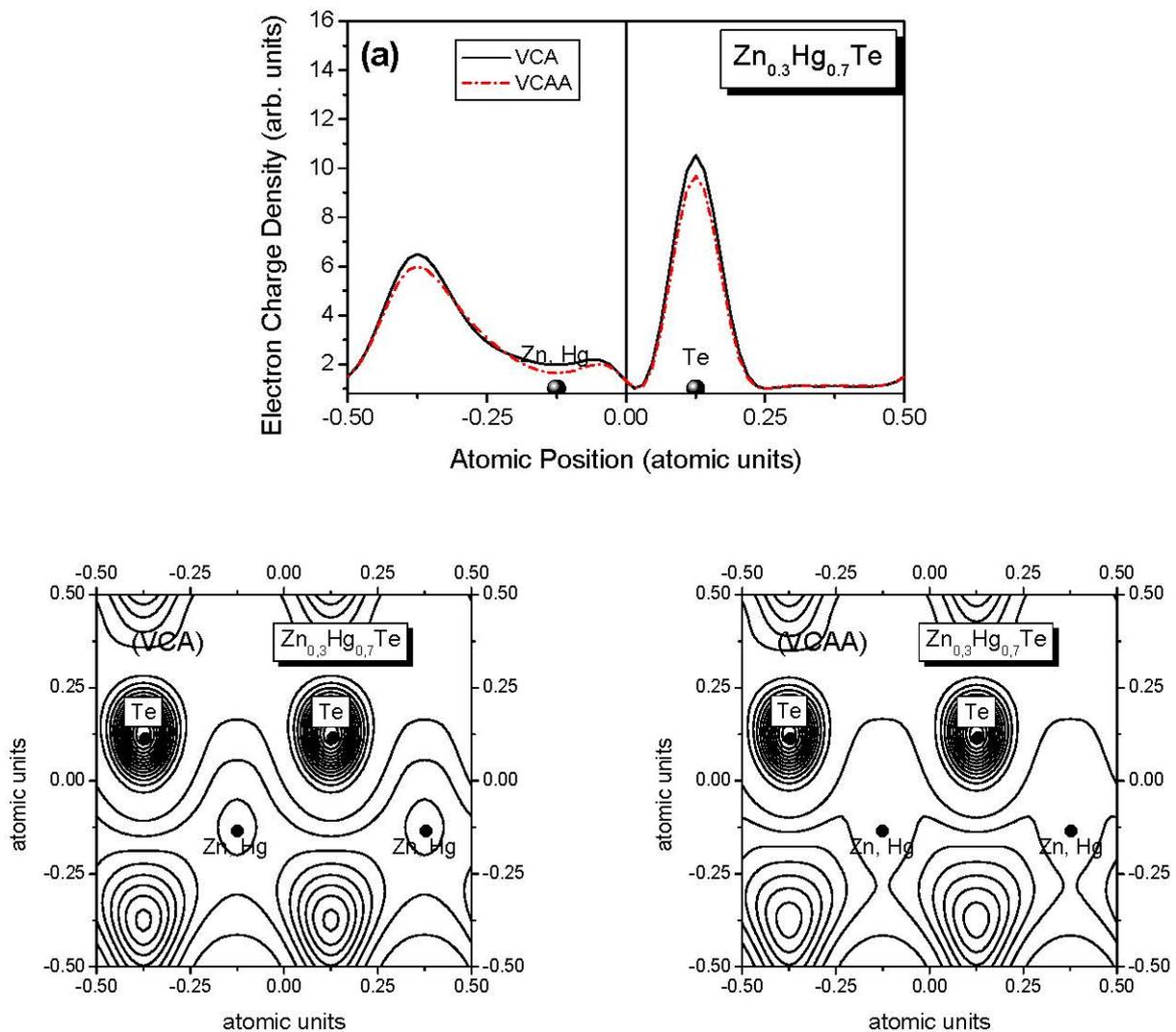


Figure III-18 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $Zn_{0.3}Hg_{0.7}Te$, (a) profil suivant la direction $[111]$, sans désordre (—) et avec désordre (-----), et contour dans le plan (110) sans désordre (VCA) et avec désordre (VCAA).

Par ailleurs, ces distributions sont concentrées au niveau du cation et de l'anion, ceci indique que les électrons se trouvent uniquement au niveau des deux atomes. La densité de charge électronique entre le cation et l'anion est presque nulle. Une charge électronique très importante au site interstitiel côté cationique (Zn, Hg) et presque aucune charge électronique au site interstitiel côté anionique (Te)

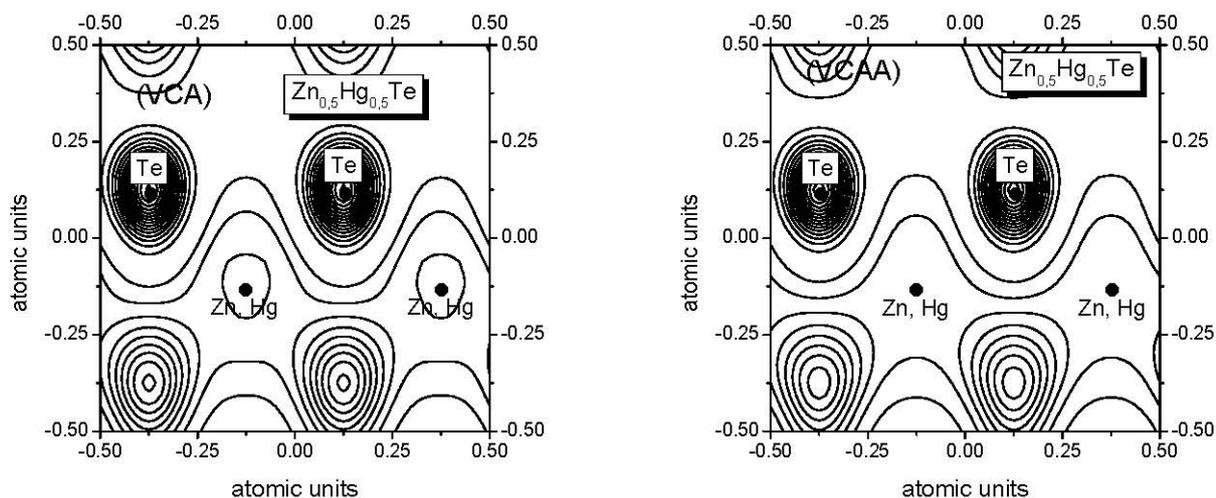
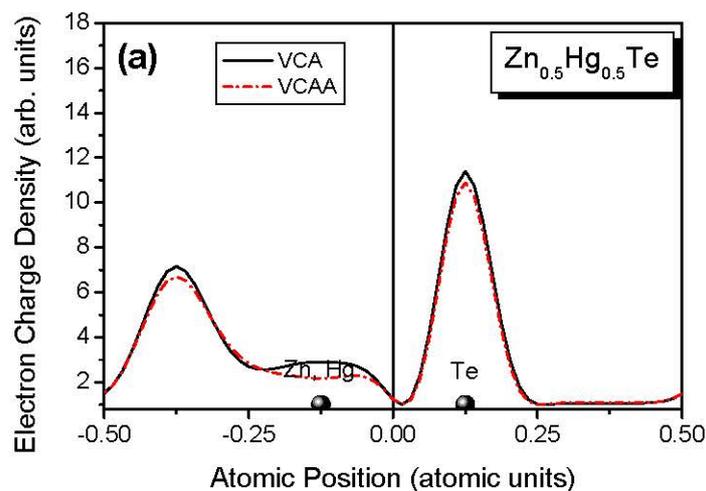


Figure III-19 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $Zn_{0.5}Hg_{0.5}Te$, (a) profil suivant la direction $[111]$, sans désordre (—) et avec désordre (-----), et contour dans le plan (110) sans désordre (VCA) et avec désordre (VCAA).

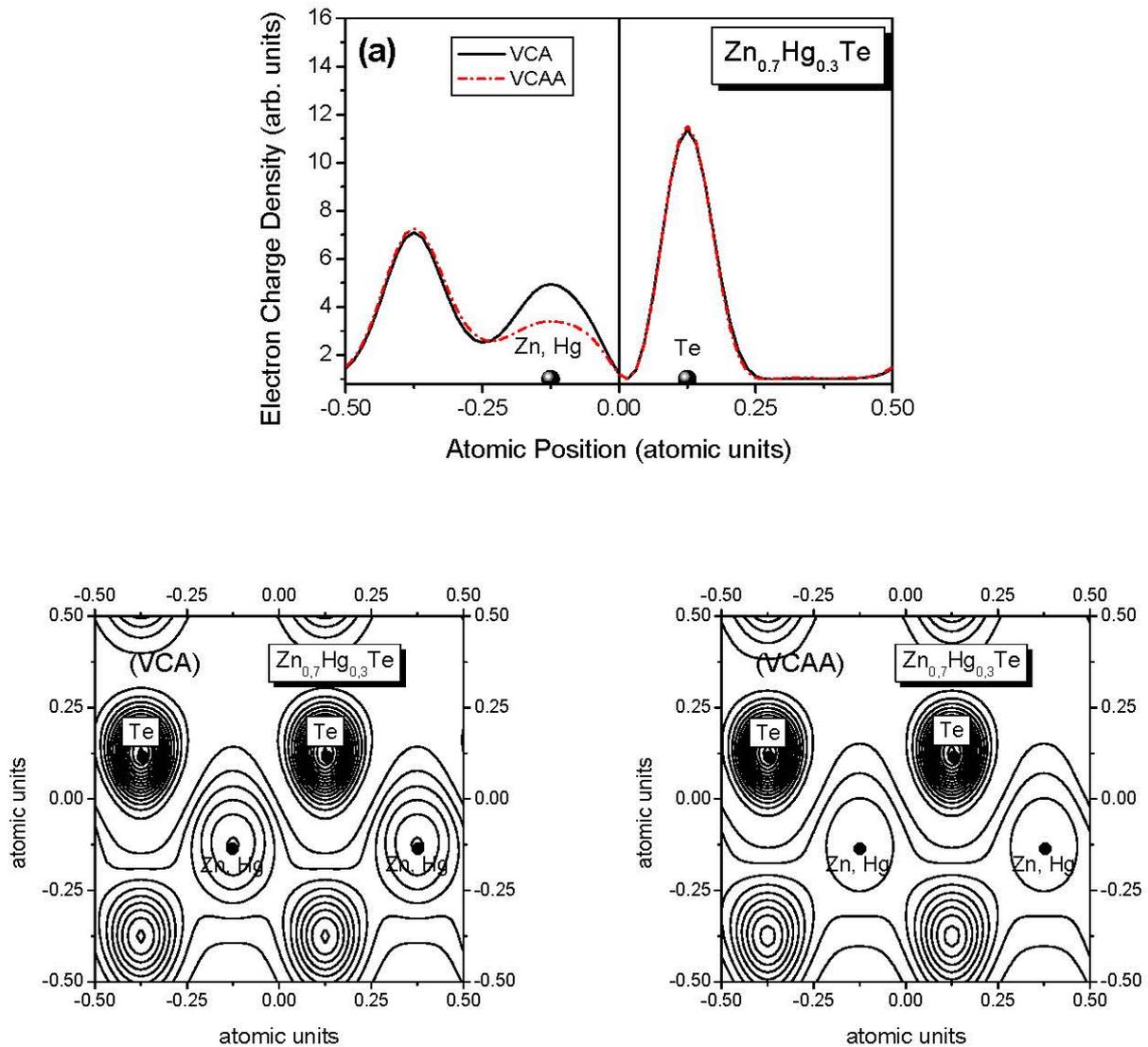


Figure III-20 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $Zn_{0.7}Hg_{0.3}Te$, (a) profil suivant la direction $[111]$, sans désordre (—) et avec désordre (-----), et contour dans le plan (110) sans désordre (VCA) et avec désordre (VCAA).

III. 8 2. L'effet de la composition stœchiométrique:

La figure (III-21) présente la densité de charge électronique de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$, profil suivant la direction $[111]$. Cette figure nous montre l'effet de la composition stœchiométrique sur la densité de charge électronique au point Γ

pour les concentrations du zinc suivantes : $x=0.0$ (HgTe), $x = 0.3$ ($\text{Zn}_{0.3}\text{Hg}_{0.7}\text{Te}$), $x = 0.5$ ($\text{Zn}_{0.5}\text{Hg}_{0.5}\text{Te}$), $x=0.7$ ($\text{Zn}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$), et $x = 1.0$ (ZnTe).

Nous remarquons que la distribution de la densité de charge est localisée au site anionique (Te) par rapport aux sites cationiques (Zn, Hg). Cependant la densité de charge électrique entourant l'anion est plus grand que celle entourant le cation. Il y a une charge significative se trouve localisée au niveau de la région interstitielle côté cationique. Ainsi, la densité de charge électrique est presque nulle dans la région interstitielle côté anionique et dans la région entre les deux atomes.

De plus, l'intensité de la densité de charge diminue au niveau du cation avec l'augmentation de la fraction molaire x du zinc, mais elle augmente au niveau de la région interstitielle. Cependant, l'intensité de la densité de charge augmente au niveau de l'anion.

On peut conclure que les distributions de charge électronique pour la première bande de conduction au point Γ est encore anti-liante de type S, pour les concentrations élevées du zinc. Par contre un caractère liant de type P est plus prononcé pour le composé binaire HgTe. Ceci est conforme aux distributions de charges des composés II-VI [23-26].

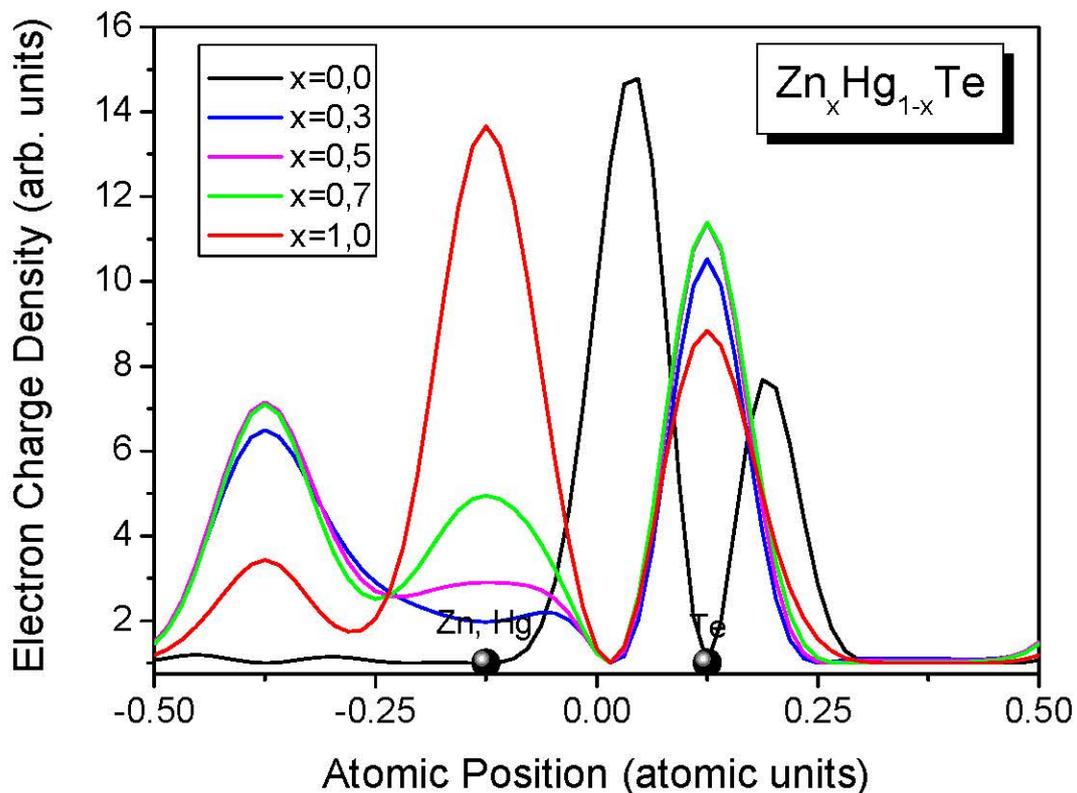


Figure III-21 : Densité de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ de l'alliage $\text{Zn}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, profil suivant la direction $[111]$.

Références

- [1] D. Singh and Y.P. Varshni, *Solid. State. Communi*, 1985, **55**, 549 .
- [2] N. Bouarissa, T. Kobayasi and H. Nara. *Solid State Commun*, 1995, **96**, 689.
- [3] T. Kobayasi and H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci, Tokyo University*, 1993, **2**, 7.
- [4] S. Mnasri, S. Abdi-Ben Nasrallah, N. Sfina, N. Bouarissa and M Said, *Semicond. Sci. Technol*, 2009, **24**, 095008.
- [5] S. Yousfi, Thèse de magister, Université de M'Sila, (Algeria), 2004.
- [6] J. P. walter and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 1971, **4**, 1877.
- [7] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B*, 1973, **7**, 5212.
- [8] J. C. Phillips, *Bond and Bands in semiconductors*, Academic Press, New York, 1973.
- [9] N. E. Christensen, S. Satphathy, and Z. Pawlowska, *Phy. Rev. B*, 1987, **36**, 1032.
- [10] W. A. Harrison, *Phys. Rev. B*, 1973, **8**, 4487.
- [11] N. Bouarissa, A. Tanto, H. Aourag , and T. Bent-Meziane, *Compu. Mater. Sci*, 1995, **3**, 430.
- [12] H. Aourag, A. Belaidi and B. Khelifa, *Mat. Chem. Phys*, 1989, **24**, 209.
- [13] H. Aourag, G. Merad, B. Khelifa and A. Mahmoudi, *Mat. Chem. Phys* , 1991, **28**, 431.
- [14] F. Benmakhlouf, A. Bechiri, , and N. Bouarissa, *Solid-State Electronics* 2003, **47**, 1335.
- [15] H. Aourag, M. Hammadi, M. Mahmoudi and B. Khelifa, *Mat. Chem. Phys.* 1992, **31**, 359.
- [16] A. Bechiri, thèse de Doctorat d'état, Université de Constantine (Algeria), 2006.
- [17] N. Bouarissa, N. Amrane and H. Aourag, *Infrared Phys. Technol*, 1995, **31** , 755.
- [18] H. Aourag, B. Khelifa, *Mat. Chem. Phys*, 1990, **25**, 531.
- [19] H. Aourag, A. Belaidi, B. Khelifa, M. Gamoudi and C. Jardin, *Phys. Lett. A*, 1990, **149**, 305.
- [20] G. Merad, H. Aourag and B. Khelifa, *Mat. Chem. Phys*, 1992 , **30**, 187.
- [21] H. Aourag, F. Sellal and B. Khelifa, *Mat. Chem. Phys*, 1992, **30**, 229.
- [22] N. Badi, H. Abid, B. Soudini, N. Amrane, M. Driz, B. Khelifa and H. Aourag, *Mat. Chem. Phys*, 1994, **38**, 243.
- [23] H. Aourag, B. Khelifa, L. Hamerlaine, H. Belarbi, *Phys. Lett A*, 1990, **145**, 455.
- [24] H. Aourag, M. Hammadi and B. Khelifa, *Mat. Chem. Phys*, 1993, **33**, 197.
- [25] H. Aourag, M. Driz, B. Khelifa, H. Nara and T. Kobayasi, *Mat. Chem. Phys*, 1993, **36**, 77.
- [26] A. Mahmoudi, B. Soudini, N. Amrane, B. Khelifa and H. Aourag, *Compu. Mat. Sci*, 1994, **2**, 213.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié la densité de charge électronique des composés semiconducteurs binaires HgTe et ZnTe et leurs alliages ternaires $Zn_xHg_{1-x}Te$. Nos calculs sont basés sur l'utilisation de la méthode du pseudopotentiel empirique (E.P.M) combinée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) qui prie l'effet du désordre compositionnel comme un potentiel effectif. L'accord entre nos résultats et les valeurs expérimentales est trouvé généralement acceptable.

Nous avons calculé la densité de charge électronique des composés binaires HgTe et ZnTe et leurs alliages ternaires $Zn_xHg_{1-x}Te$ au point Γ pour chaque bande de valence et au point Γ pour la première bande de conduction avec l'étude de l'effet de désordre pour chaque état et voir l'effet de la composition x du zinc sur la distribution de la densité de charge électronique.

Nous avons montré qu'en étudiant la densité de charge électronique au point Γ pour chaque bande de valence. On peut se renseigner sur la nature des liaisons chimiques de ces composés, ceci confirme qu'il y a une présence d'une mixture des caractères covalent et ionique dans l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$.

Dans les composés HgTe et ZnTe seulement la plus basse bande (1^{ère} bande de valence) a en grande partie un caractère type S, vu clairement au site de l'anion donnant alors le caractère ionique à cette bande.

Pour le composé ZnTe, la 2^{ème}, la 3^{ème} et la 4^{ème} bande de valence ont un caractère type P (la densité de charge est concentrée à mi-chemin entre les deux atomes) donnant alors le caractère covalent à ces bandes. Même constatation a été faite pour le composé HgTe. Cette remarque concerne la 3^{ème} et la 4^{ème} bande de valence par contre la deuxième bande de valence est une mixture de caractère ioni-covalent et le caractère ionique est plus prononcé dans cette bande (2^{ème} bande de valence).

Nous pouvons conclure que la contribution varie de chaque bande dans la somme des quatre bandes de valence de l'alliage $Zn_xHg_{1-x}Te$. Essentiellement le caractère ionique est fourni par la première bande de valence, et le reste de bandes de valence fournit le caractère covalent. Cette étude prouve que si la première bande est ionique donc le reste de bandes de valence est covalente et vice versa, en plus la variation de x pourrait changer la nature de la liaison.

Les distributions de charge électronique pour la première bande de conduction au point Γ est anti-liante de type S, pour les concentrations élevées du zinc. Par contre un caractère liant de type P est plus prononcé pour le composé binaire HgTe. L'effet de désordre affect bien les bandes de valence au point Γ . Mais il est négligeable pour la bande de conduction au point Γ .