

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE et POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR et DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES
SIDI BEL-ABBES

BP 89 SBA 22000 –ALGERIE–

TEL/FAX 048-54-43-44

THESE

DE DOCTORAT

Présentée par:

BELHACHEMI Ahmed

Spécialité : Sciences physiques.

Option : Sciences des matériaux et ses applications.

Intitulé

Contribution à l'étude des propriétés structurales,
électroniques et optiques de l'alliage **ZnMgTe** par la
méthode **FP-LMTO**

Soutenue le 22/03/2018

Devant le jury composé de :

Président

YAKOUBI Abdelkader Pr. Univ. Sidi Bel Abbès.

Encadreur

Mr. Abid Hamza Pr. Univ. Sidi Bel Abbès.

Co-Encadreur

Mr. SEHIL Mohamed Pr. Univ. Sidi Bel Abbès.

Examineurs

SAHNOUN Mohammed Pr. U-Mascara

BALTACHE Hadj Pr. U-Mascara

MERABET Boualem MCA. U-Mascara

Année Universitaire 2017/2018

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier bien chaleureusement mon directeur de thèse Mr. Abid Hamza Pr. Univ. Sidi Bel Abbes. de m'avoir donné la chance de faire ce travail et de m'avoir orienté tout au long de ce travail. Et pour ses qualités humaines et scientifiques qui m'ont donné du courage, conscience mais surtout l'esprit de la recherche scientifique.

Je remercie très vivement, Mr. SEHIL Mohamed Pr. Univ. Sidi Bel Abbes, qui a codirigé ce travail. Ses commentaires ont été très efficace, Ainsi que Mr. YAKOUBI Abdelkader Pr. Univ. Sidi Bel Abbes.

Je remercie aussi Pr. AL-DOURI Yarub (Institute of Nano Electronic Engineering, University Malaysia Perlis, Kangar, Perlis, Malaysia), Ainsi que Mr. SOUDINI Bel Abbes Pr. Univ. Sidi Bel Abbes, SAHNOUN Mohammed et BALTACHE Hadj Pr. U-Mascara

Je remercie vivement les membres du jury pour le soutien et l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour m'avoir soutenu et encouragé dans ce tournant de ma vie, merci à ma femme de me rappeler sans cesse ce qu'est la vraie richesse. et à Mr Belmaki et sa famille.

Mes petits Mohamed et Abderrahmane ,Mes frères et sœurs,

Mon attachement va à mes amis sans lesquels je serais autre :

*AZZAZ yahia ,Aziz ZINATI, Kuider Mimouni ,Mostafa.M, Miloud.H.Z , Rebah.Kh ,
Tabti Hadj Jalloul,Benoumer,Bouhafis.T ,Hanifi,Samir , Belkacem
Fatima.Boufadi ,Mokhtar.Hamza.Ch, Kafi,
Ahmed.B et Sid Ahmed.O*

*Je remercie bien chaleureusement mon directeur de thèse Mr. Abid Hamza Pr.
Univ. Sidi Bel Abbas, qui m'a soutenu avec une compétence, une clairvoyance et un
professionnalisme exemplaires. Ses conseils, ses encouragements.*

BELHACHEMI Ahmed

Table Des Matières

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Chapitre I Méthodes de calcul

I.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	7
I.1.1. Introduction	7
I.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
I.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I.1.4. Les équations de Kohn et Sham	10
I.1.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation	11
I.1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	12
I.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	13
I.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham	13
I.2. La méthode FP-LMTO	16
I.2.1 Introduction	16
I.2.2 Instruction de base	17
I.2.3 Fonction de base	18
I.2.3.1 Sphères Muffin-tin	19
I.2.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	21
I.2.4 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions»	23
I.2.4.1 Propriétés de base	24
I.2.4.2 Formalismes des fonctions de Hankel lissées	25
I.2.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	27
I.2.5 Intégrales analytiques de deux centres	29
I.2.6 Développement autour d'un site	30
I.2.7 Augmentations dans la méthode	32
I.2.8 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)	33
I.2.9 La contribution d'échange et de corrélation	34
I.2.10 Les fonctions d'onde	35
I.2.11 Calcul de la densité de charge	35
I.2.12 Harmoniques sphériques	36

I.2.13 Augmentation LAPW et LMTO.....	37
I.2.14 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	39
Références.....	42
Chapitre II Présentation des matériaux étudiés	
II.1. Semi-conducteurs II-VI Introduction.....	45
II.2. Propriétés physiques.....	45
II.2.1. Configuration électronique des composés.....	45
II.2.2. Structure cristalline.....	47
II.3. Première zone de Brillouin.....	48
II.3.1 Les points de haute symétrie.....	48
II.3.2 Les lignes de haute symétrie.....	49
II.4. Les transitions de phase.....	49
II.5. Structure De Bande.....	50
II.6. Énergie de bande interdite.....	50
Références.....	50
Chapitre III Les propriétés structurales de ZnTe et MgTe	
III.1 Détails de calcul.....	56
III.2 Les propriétés structurales.....	57
III.2.1 Les propriétés structurales de ZnTe.....	58
III.2.2 Les propriétés structurales de MgTe.....	65
Références.....	73
Chapitre IV Les propriétés électroniques des composés ZnTe et MgTe	
IV. Les propriétés électroniques	76
IV.1 Les structures de bandes pour ZnTe et MgTe	76
IV.2 Niveau d'énergie électronique aux points de hautes symétries de « ZnTe » et « MgTe »	77
IV.3. Les densités d'états (DOS)	80
IV.4. La masse effective.....	83
Références.....	85

Chapitre V Etude des propriétés structurales, Électroniques et optiques de l'alliage ZnMgTe

V.1	Introduction.....	88
V.2.	La Méthode de calcul.....	89
V.3.	Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$,	91
V.4.	Etudes structurales.....	91
V.5.	Propriétés électroniques	96
V .6.	La Masse effective	104
V .7.	Propriétés optiques	107
	Références.....	113
Conclusion générale	116

Liste des figures

Chapitre I Méthodes de calcul

Figure I.1 Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	15
Figure I.2 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.....	25
Figure I.3 la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.....	28
Figure I.4 Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW). Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse.....	39

Chapitre II Présentation des matériaux étudiés

Figure. II.1. Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.....	47
Figure. II.2. Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.....	49
Figure. II.3. Structure de bande du semi-conducteur direct ZnTe dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin	50
Figure II.4. Énergie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux)	52

Chapitre III Les propriétés structurales de ZnTe et MgTe

Figure (III.1) : Variation de l'énergie totale de ZnTe (Zinc blende) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA.....	60
Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale de ZnTe en fonction du volume calculé dans différentes structures pour la LDA et la GGA.....	62

Figure (III.3): « a » La différence de l'enthalpie, Zinc Blende et de la phase NiAs(B8). « b » La différence de l'enthalpie, Zinc Blende et de la phase NaCl (B1)	64
Figure (III.4) : Variation de l'énergie totale de MgTe (Zinc blende) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA.....	67
Figure (III.5): Variation de l'énergie totale de MgTe en fonction du volume calculé dans différentes structures pour la LDA et la GGA.....	69
Figure (III.6) : a- La différence de l' enthalpie, Zinc Blende et de la phase NiAs(B8) b- La différence de l' enthalpie, Zinc Blende et de la phase NaCl(B1)	71

Chapitre IV Les propriétés électroniques des composés ZnTe et MgTe

Figure (IV.1) : Structure de bande de ZnTe et MgTe (Zinc blende) par l'approximation LDA.....	79
Figure (IV.2) : Structure de bande de ZnTe et MgTe (Zinc blende) par l'approximation GGA.....	79
Figure (IV.3) : Densités totales et partielles de ZnTe.....	81
Figure (IV.4) : Densités totales et partielles de MgTe.....	82

Chapitre V Etude des propriétés structurales, Électroniques et optiques de l'alliage ZnMgTe

Figure (V.1) : Super-cellule cubique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$	92
Figure (V.2) : Variation de l'énergie totale du $Zn_{1-x}Mg_xTe$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans les approximations LDA et GGA.....	95
Figure (V.3) : Structure de bandes du $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la LDA.....	96
Figure (V.4) : Structure de bandes du $Zn_{0.50}Mg_{0.50}Te$ (Zinc blende) : (a) Au pas de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la LDA.....	97

Figure (V.5) : Structure de bandes du Zn _{0.25} Mg _{0.75} Te (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la LDA.....	97
Figure (V.6) : Structure de bandes du Zn _{0.25} Mg _{0.75} Te (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la GGA.....	98
Figure (V.7) : Structure de bandes du Zn _{0.5} Mg _{0.5} Te (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la GGA.....	98
Figure (V.8) : Structure de bandes du Zn _{0.75} Mg _{0.25} Te (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la GGA.....	99
Figure (V.9) : Energie du gap direct et indirect du Zn _{1-x} Mg _x Te (Zinc blende) en fonction de la concentration x dans la LDA et GGA.....	101
Figure (V.10): variation du paramètre de courbure en fonction de la concentration de l'alliage Zn _{1-x} Mg _x Te dans la LDA et GGA.....	103
Figure (V.11) : la variation de la masse effective des électrons m_e^* , en fonction de la concentration (x) de l'alliage Zn_{1-x}Mg_xTe par les approximations LDA et GGA.....	105
Figure (V.12) : la variation de la masse effective des trous lourds m_{hh}^* , en fonction de la concentration (x) de l'alliage Zn_{1-x}Mg_xTe par les approximations LDA et GGA.....	106
Figure (V.13) : la variation de la masse effective des trous légers m_{lh}^* , en fonction de la concentration (x) de l'alliage Zn_{1-x}Mg_xTe par les approximations LDA et GGA.....	106
Figure (V -14): Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés MgTe et ZnTe.....	109
Figure (V -15): Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie.....	110
Figure (V -16): Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés MgTe et ZnTe.....	112

Liste des tableaux

Chapitre I Méthodes de calcul

Chapitre II Présentation des matériaux étudiés

Tableau II.1. Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.	46
Tableau II -2 : La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.	46
Tableau II -3 : Paramètre de maille des composés étudiés.....	80

Chapitre III Les propriétés structurales de ZnTe et MgTe

Tableau (III.1) : Paramètres constitutifs de ZnTe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry =13.605814 eV).	59
Tableau (III.2) : Propriétés statiques de ZnTe en phase zinc blende : Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0	61
Tableau (III.3) : Propriétés statiques de ZnTe (Structure NiAs et NaCl)	63
Tableau (III.4) : Pression de transition structurale, P_t et volume V_t , V_0 est le volume à l'équilibre de ZnTe dans la phase zinc blende, NiAs et NaCl	65
Tableau (III.5) : Paramètres constitutifs de MgTe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO. (1 u.a.=0.529177 Å et 1 Ry =13.605814 eV).	66
Tableau (III.6): Propriétés statiques de MgTe en phase zinc blende : Paramètre de réseau a_0 (Å), module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0	68
Tableau (III.7): Propriétés statiques de MgTe (Structure NiAs et NaCl).	70

Tableau (III.8): Pression de transition structurale, Pt et volume V_t , V_0 est le volume à l'équilibre de MgTe dans la phase zinc blende et NiAs pour la LDA et GGA.	72
---	-----------

Chapitre IV Les propriétés électroniques des composés ZnTe et MgTe

Tableau (IV.1) : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies ($\Gamma-\Gamma$), ($\Gamma-X$) et ($\Gamma-L$) de ZnTe dans la structure zinc blende (énergie en eV).	77
Tableau (IV.2) : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies ($\Gamma-\Gamma$), ($\Gamma-X$) et ($\Gamma-L$) de MgTe dans la structure zinc blende (énergie en eV).	77
Tableau (IV.3) : Niveaux d'énergie électronique aux points de haute symétrie de ZnTe.	78
Tableau (IV.4) : Niveaux d'énergie électronique aux points de haute symétrie de MgTe.	78
Tableau (IV.5) : La masse effective des électrons (m_e^*), trous lourds (m_{hh}^*), des trous légers (m_{lh}^*) des composés binaires ZnTe et MgTe.	84

Chapitre V Etude des propriétés structurales, Électroniques et optiques de l'alliage ZnMgTe

Tableau (V.1) : Paramètres constitutifs de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$, utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.	91
Tableau (V.2) : Propriétés statiques du $Zn_{1-x}Mg_xTe$: Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivé B'_0	93
Tableau (V.3) : Energie du gap du l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ (Zinc blende) en fonction du concentration. $E_F^{\Gamma}(eV)$: énergie du gap direct, $E_F^X(eV)$: énergie du gap indirect).	100
Tableau (V.4): Décomposition du bowing optique des gaps direct de $Zn_{1-x}Mg_xTe$ $x=0, 0,25, 0,50$ et $0,75$) : Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR)	102

Tableau (V.5) : Masses effectives des électrons(m_e^*), trous lourds (m_{hh}^*), des trous légers(m_{lh}^*) pour différents concentrations $x=0.25, 0.50$ et 0.75 du ternaire $Zn_{1-x}Mg_xTe$ **104**

Tableau (V -6) : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés MgTe et ZnTe**111**

Introduction

Introduction

Un progrès énorme a été enregistré dans le domaine de la technologie des semi-conducteurs ; la communauté scientifique s'est trouvée contrainte à consacrer de nombreux travaux à la conception de nouveaux matériaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs et ainsi élargir leur champ d'application. Les applications potentielles sont nombreuses : sources lasers dans le bleu ou l'Ultraviolet (UV), source de lumière blanche, détecteurs UV, électronique de puissance.

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

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

Les alliages semi-conducteurs II-VI sont utilisés dans les dispositifs optoélectroniques, allant du bleu au proche ultraviolet de la région spectrale [1] et sont également utilisés pour fabriquer des rayons X et les rayons détecteurs [2, 3]. En outre, les matériaux semi-conducteurs II-VI à large gaps contenant Mg sont intéressants pour les dispositifs opto-électroniques dans l'ensemble du domaine visible [4].

En outre Les chalcogénures de magnésium sont des semi-conducteurs à large gap, ils ont un fort impact technologique dû à leurs applications variées en optoélectronique [5] et dans les dispositifs luminescents [9]. Egalement ces semi-conducteurs sont potentiellement un très bon choix comme revêtements protecteurs en raison de leur dureté, de leur haute conductivité thermique, de leur haut point de fusion et leur important module de compressibilité [6, 7]. Les composés semi-conducteurs à base de zinc ont suscité un intérêt considérable tant théoriquement qu'expérimentalement dû à leur vaste champ d'applications, ils sont utilisés comme matériaux de base dans les diodes lasers, les détecteurs infrarouges, et les dispositifs photovoltaïques [8-10]. Pour

contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des semi-conducteurs à base de zinc et de magnésium, nous avons choisi d'étudier l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$. Ces alliages sont des candidats prometteurs [11-12] pour leurs gaps d'énergie et leurs constantes du réseau qui peuvent varier dans une large gamme de stœchiométrie x . $Zn_{1-x}Mg_xTe$ est un matériau promoteur pour les diodes électroluminescentes (LEDs) à émission verte ou bleue vu son gap énergétique peut varier selon la concentration de Mg de 2.26 à 3.1 eV [13] ou 3.2 eV [14].

Notre travail est donc basé sur un choix précis, on a opté pour une méthode du premier principe, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa version LDA, approximation de la densité locale aussi bien que dans sa version GGA, approximation du gradient généralisée, c'est celle la méthode linéaire des orbitales muffin-tin, en utilisant un Potentiel Total (FP-LMTO) pour les électrons de valence. un grand effort a été orienté pour lui concevoir des approximations améliorées comme celle de la LDA et l'approximation du gradient généralisé (GGA), ce qui a enfin permis de dégager la poussière sur cette méthode, et elle a succès. Cette technique, la DFT, a offert le prix Nobel (1998) à son instigateur, Walter Kohn.

Les semi-conducteurs II-VI occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux. Notre étude se base essentiellement sur trois composés binaires du groupe II-VI à base de Tellure, à savoir le Tellure de magnésium ($MgTe$) et le Tellure de Zinc ($ZnTe$). En raison de leurs diverses propriétés électroniques avantageuses, les semi-conducteurs II-VI à base de Tellure sont introduits dans la plupart des dispositifs optoélectroniques, dans le domaine de l'électronique rapide, et ils sont beaucoup utilisés comme substrats pour concevoir des alliages ternaires et quaternaires. Dans notre travail, nous étudierons les propriétés structurales, électroniques, optiques des trois semi-conducteurs par la méthode FP-LMTO couplée à la LDA et la GGA. Nos résultats seront confrontés aux données expérimentales, et théoriques.

Le plan suivi au cours de cette thèse est le suivant :

Au premier chapitre, on passera en revue les approximations de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger, et on détaillera par la suite la théorie de la DFT, ainsi que le principe de la méthode FP-LMTO. Au troisième chapitre, on effectuera une étude sur les propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée premières) des composés binaires à base de Tellure ZnTe et MgTe à l'état d'équilibre et sous l'effet de la pression hydrostatique. On déterminera, à partir de la structure zinc blende initiale, la nouvelle structure cristallographique la plus probable. On montrera également à partir de nos résultats les phases d'équilibre de nos binaires ZnTe et MgTe. Dans le quatrième chapitre nous calculons les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états et densité de charge) de ZnTe et MgTe et les effets de la pression hydrostatique sur ces composés. Dans la lignée des chapitres précédents, nous calculons les propriétés structurales, électroniques et les paramètres de courbures (bowing) à l'état d'équilibre des ternaires à base de Te en utilisant la LDA et la GGA suivant la méthode de Zunger et ceci dans le cinquième chapitre.

Références

- [1] C.G. Van der Walle, *Wide Band-gap Semiconductors*, North Holland, Amsterdam, 1993.
- [2] Y. Eisen, A. Shor, *J. Cryst. Growth* 184-185 (1998) 1302.
- [3] A.A. Melnikov, *J. Cryst. Growth* 19 (1999) 6637.
- [4] R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko (Eds.), *II–VI blue/green light emitters: devices physics and epitaxial growth*, *Semiconductor and Semimetals vol.44*, Academic press, New York, 1997
- [5] M.W. Wang, M.C. Phillips, J.F. Swenberg, E.T. Yu, J.O. McCaldin, T.C. McGill, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 4660.
- [6] M.A. Hasse, J. Qiu, J.M. Depuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1272.
- [7] S. Albin, J.D. Satira, D.L. Livingston, T.A. Shull, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 31 (1992) 715.
- [8] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlatt. Microstruct.* 46 (2009) 823–832.
- [9] R.L. Gunnshor, A.V. Nurmiko, N. Otsuka, *Thin Solid Films* 231 (1993) 190.
- [10] A.V. Nurmiko, R.L. Gunshor, *Physica B* 185 (1993) 16.
- [11] H. Okuyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2257.
- [12] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki and J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2859.
- [13] S.J. Chung, Y. Kwon, C.S. Yoon, B.H. Kim, D. Cha, C.D. Kim, W.T. Kim, C.U. Hong, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 799.
- [14] K. Saito, G. So, T. Tanaka, M. Nishio, Q.X. Guo, H. Ogawa, *Phys. Status Solidi C* 3 (2006) 2673.

Chapitre

I

Méthode de calcul

1.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.1.1. Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger : (équation 1.1)

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

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, charges négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+Z_N)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.2)$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (1.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

1.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (1.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.3)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (1.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree- Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [2]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

1.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (1.4)$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.5)$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (1.6)$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (1.7)$$

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(r)]$.

1.1.4. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [3] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{ext}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (1.8)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_c} \cdot \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (1.9)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.10)$$

et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (1.11)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (1.9), appelés équations de **Kohn** et **Sham**.

La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

1.1.5. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : **L'effet d'échange**, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de **la correction de 'self-interaction'**, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations

1.1.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation *LDA*) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange- corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (1.12)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la *LDA* doit être étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation)*, où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (1.13)$$

La *LDA* suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.14)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [4], Ceperly et Alder [5], Perdew et Zunger [6], Kohn et Sham [3], Hedin et Lundqvist [7] et Perdew et Wang [8].

1.1.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (1.15)$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [9], et Perdew et al. (1996) [10]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [11] et Perdew [12].

1.1.6. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum c_{ji} \phi_i(k, r) \quad (1.16)$$

Où les $\phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les c_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients c_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet

de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale in ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (1.17)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge out ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.11).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges in ρ_{in} et out ρ_{out} de la manière suivante :

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

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. Plusieurs techniques de calcul ont été mise en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [13], figure (1.1).

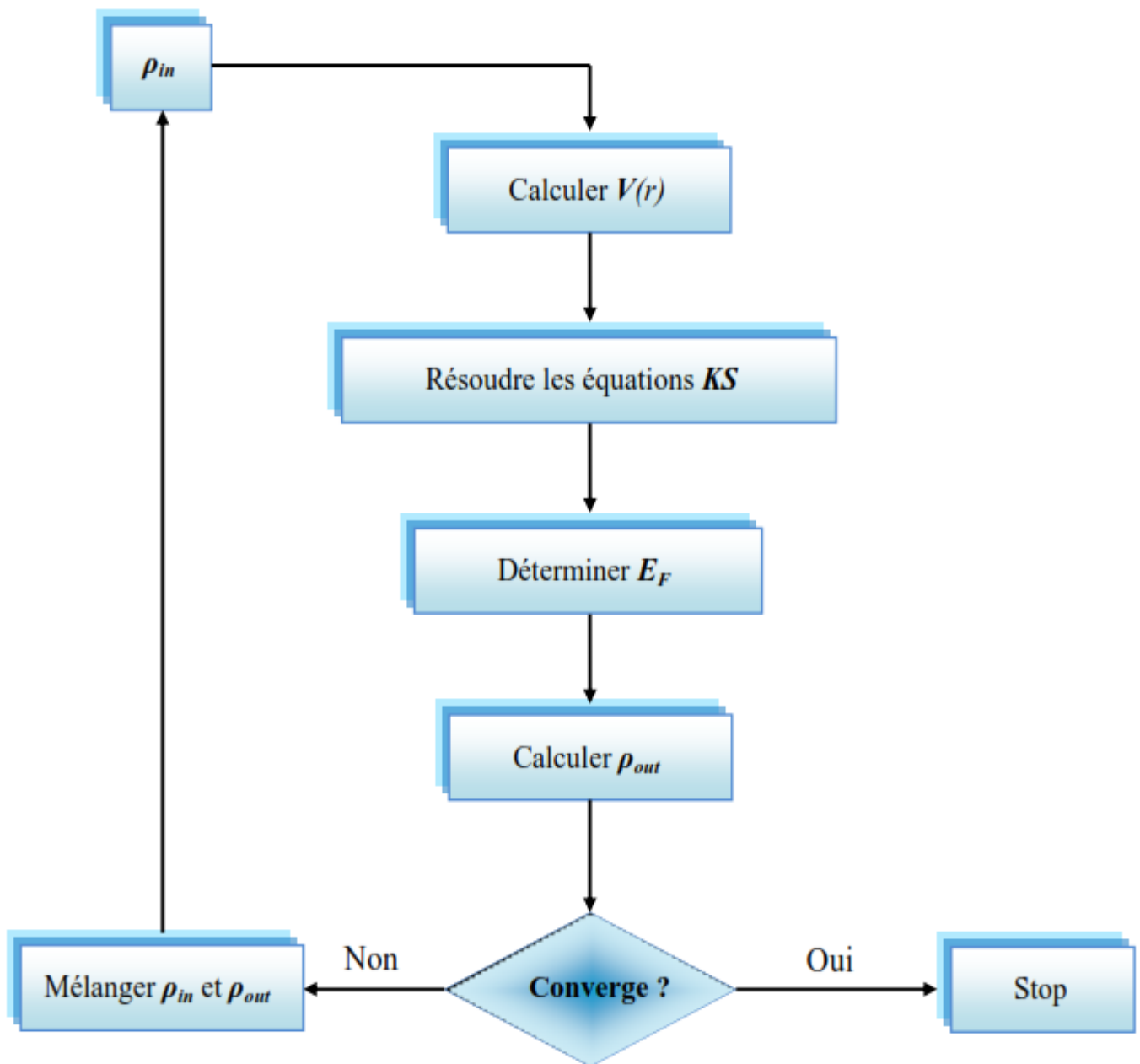


Figure 1.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

1.2. La méthode FP-LMTO

1.2.1 Introduction

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [2] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode

(LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est

réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [14] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

1.2.2 Instruction de base

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome centré et la région restante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (1.18)$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad (1.19)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (1.20)$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (1.21)$$

et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (1.22)$$

1.2.3 Fonction de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) SR entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_V . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz : $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon)$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_V = k_V^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_V^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, est développée la technique (linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \quad r_\tau < s_\tau \quad (1.23)$$

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \quad r_\tau > s_\tau \quad (1.24)$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et ϕ'_v avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

1.2.3.1 Sphères Muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\begin{aligned} \chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) &= \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) \\ &= \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) \end{aligned} \quad (1.25)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1.26)$$

pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau'L\tau}^k$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{s_\tau(2l+1)}$, alors la relation (1.25) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1.27)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que , où est une combinaison linéaire de $\sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ de ϕ_v et ϕ'_v avec la condition

d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}^H(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1.28)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_{\tau'})\gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (1.29)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^H \phi'_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (1.30)$$

$$\Phi_{Lk\tau}^{\tau}(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{lk\tau}^J \phi'_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (1.31)$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\phi'_{vlk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (1.32)$$

$$b_{lk\tau}^H = +W\{\phi_{vlk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (1.33)$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\phi'_{vlk\tau} j_{lk\tau}\} \quad (1.34)$$

$$b_{lk\tau}^J = +W\{\phi_{vlk\tau} j_{lk\tau}\} \quad (1.35)$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficient $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\phi_{lk\tau}$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{s_\tau} \phi_{lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W\{\phi'_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau}\} = 1 \quad (1.36)$$

$$\int_0^{s_\tau} \phi'_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (1.37)$$

1.2.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme \tilde{H}_{kRL} . La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{kRL}^K\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^K(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k + G) e^{i(K+G)r} \quad (1.38)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kL}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{kL}(r)$ doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [15], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} et la dérivée de son énergie J_{kL} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties

avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kL}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [16]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l + 2n + 3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [17]. Par contre S. Savrasov [18] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [19]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{S}\right)^l e^{-r^2\eta^2+k^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (1.39)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} S^{2l+1} / (2l - 1)!!$. Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r})$ peut être calculer suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \frac{(2S)^{2l+1}}{\sqrt{\pi}(2l - 1)!!} r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2+k^2/4\xi^2} d\xi \quad (1.40)$$

quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r})$ qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{Lk\tau}(\mathbf{r}) = \frac{2 S^{l+1}}{\pi(2l-1)!!} \int_0^\infty k^2 dk J_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2-k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (1.41)$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{lk\tau}(\mathbf{r})$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde k , les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G)$ sont donnés par :

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G) &= \frac{4\pi S_R^{l+1} |k+G|^l}{\Omega_c (2l-1)!! |k+G|^2 - K^2} \\ &\times e^{(K^2-|k+G|^2)/4\eta_{RI}} Y_L(k+G) \end{aligned} \quad (1.42)$$

où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire $\tilde{H}_{kl}(S_R)/\tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

1.2.4 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour

construire la base, les paramètres peuvent (ou doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

1.2.4.1 Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [20,21] peut être prise de la figure (I.2). Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante,

qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r = 0$. Une fois multiplier par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de

l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au

comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

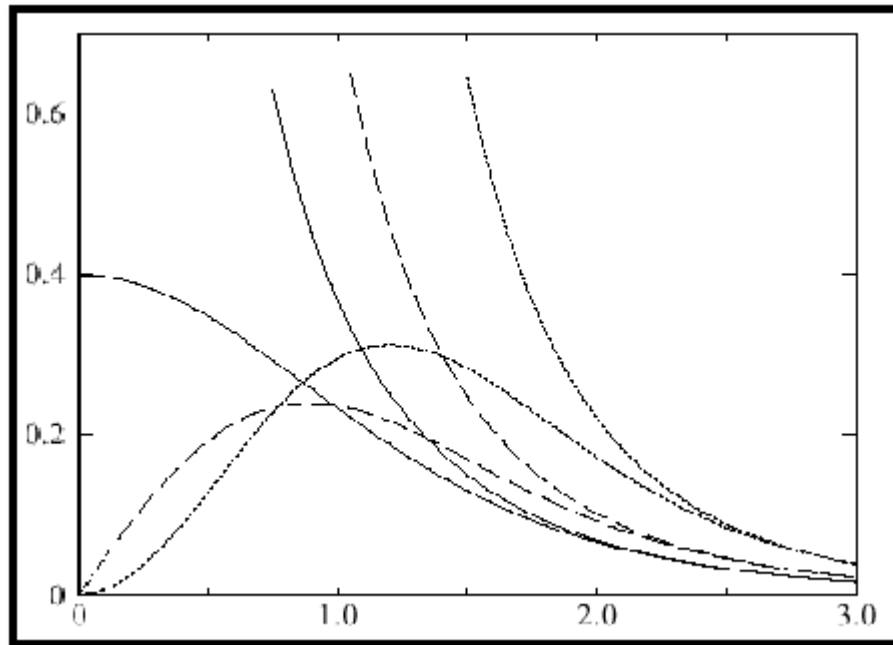


Figure 1.2 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que le fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

1.2.4.2 Formalismes des fonctions de Hankel lissées

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante.

La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r) = e^{-kr}/r$ où \mathbf{k} définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $\mathbf{r} = |\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \tag{1.43}$$

où $\varepsilon = -k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta + \varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ la réponse de l'opérateur $\Delta + \varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (1.44)$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp(r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états s , p , d etc. Ceux ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r) = r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application

de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (1.45)$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de

l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [21].

1.2.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (I.3), les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité de gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (1.46)$$

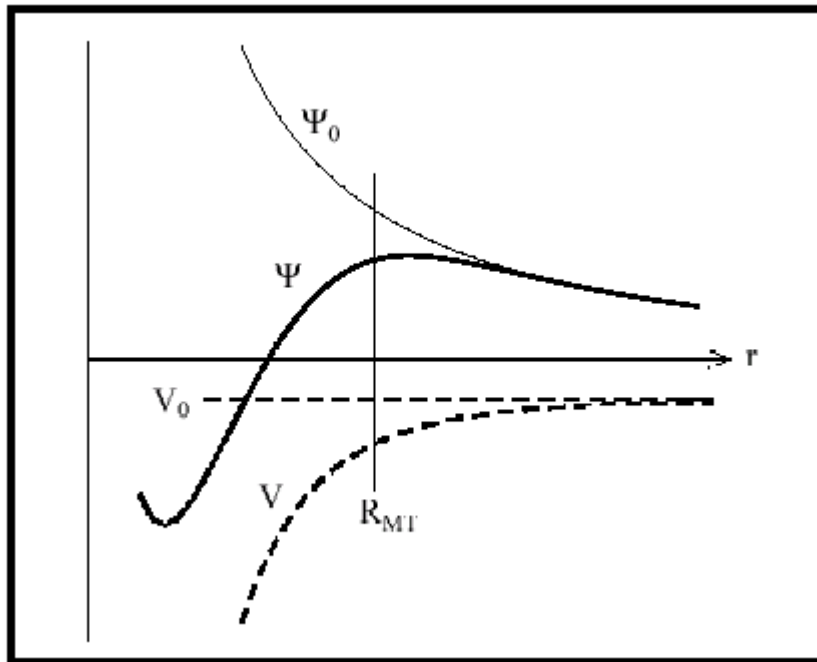


Figure 1.3 : la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus

grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

1.2.5 Intégrales analytiques de deux centres

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\int \hat{f}(r) * \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}(q) * \hat{f}_2(q) dq \quad (1.47)$$

et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q^2} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iqR} \quad (1.48)$$

où $\gamma = R_{sm}^2/4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du $y_L(-iq) * y_L'(-iq)$. Ainsi le facteur de phase est $exp[iq.(R_1 - R_2)]$, le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions $\Delta H_L, \Delta H_L^2, \dots$ sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

1.2.6 Développement autour d'un site

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connue pour les fonctions de Hankel

standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{kL}(r)$ en appliquant des opérateurs différentiels à la fonction $g_0(r) = Cexp(-rR_{sm}^2)$:

$$G_{kL}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \quad (1.49)$$

Il faut construire des polynômes bi-orthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes $P_{kL}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{kL}(r)P_{k'L}(r)dr = \delta_{kK'} \delta_{LL'} \quad (1.50)$$

En fait, il s'avère que P_{kL} est juste G_{kL} divisé par $g_0(r)$ multiplier par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(\mathbf{r})$ comme une somme de P_{kL} , chaque coefficient doit être calculer par l'intégral de $f(\mathbf{r})$ avec le gaussien correspondant :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{kL} A_{kL} P_{kL}(\mathbf{r}) \quad (1.51)$$

Où

$$A_{kL} = \int f(\mathbf{r})G_{kL}(r)dr \quad (1.52)$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de k , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(\mathbf{r})$ dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(\mathbf{r})$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où

dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure p_{max} pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre p_{max} . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte et déterminer en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussienne G_{kL} . Quand le choix de

R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de p_{max} .

Choissant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin.

1.2.7 Augmentations dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudopotentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudopotentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées sont manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [18], les solutions numériques

de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [22] a un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudopotentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un

théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudopotentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

1.2.8 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MD)

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (1.53)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} \quad (1.54)$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | -\nabla^2 - V^{MT} | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \quad (1.55)$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = \langle \chi_{L'k'\tau'}^K | \chi_{Lk\tau}^K \rangle \quad (1.56)$$

1.2.9 La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\Psi})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (1.57)$$

alors

$$\begin{aligned} V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] &= V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \end{aligned} \quad (1.58)$$

où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (1.59)$$

avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (1.60)$$

en utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \quad \eta^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (1.61)$$

1.2.10 Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation 1.58 est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \quad (1.62)$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad (1.63)$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'k'\tau'} S_{L'k'\tau'}^K(k) A_{L'k'\tau'}^{K\lambda} \quad (1.64)$$

1.2.11 Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{L\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_\tau) \quad (1.65)$$

de la même manière pour le densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer le densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (1.66)$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$\tilde{T}_{lm'k'l k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l' *}(\gamma) \tilde{T}_{l' m_1 k' l m_2 k}^{\tilde{g}^{-1(i)}} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (1.67)$$

1.2.12 Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (1.68)$$

qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (1.69)$$

et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (1.70)$$

où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (1.71)$$

sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m - m'$ et $l'' = |l - l'|, |l - l'| + 2, \dots, l + l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (1.72)$$

1.2.13 Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus

plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent. Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(\mathbf{r}) = h_l(k\mathbf{r})Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (I.4)

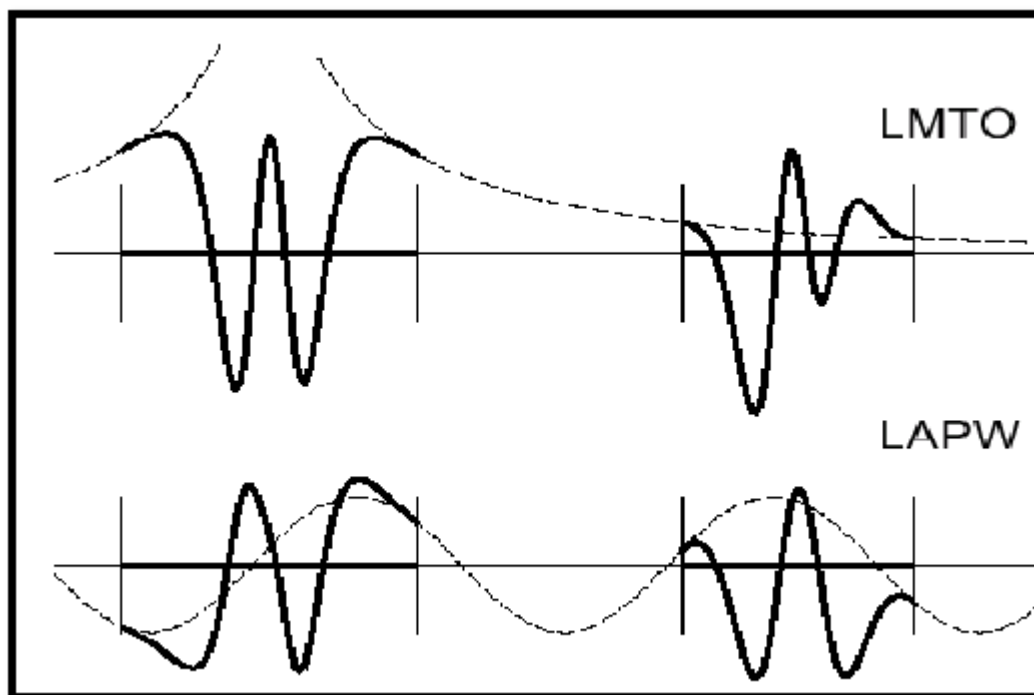


Figure 1.4 : une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

1.2.14 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devrait être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudopotentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence

par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

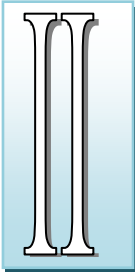
Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [3] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [4] E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [5] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [7] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [9] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [12] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin,11(1991).
- [13] S. Bloom and T. K. Bergstresser, Solid State Commun. 6, 465 (1968).
- [14] K. B. Wong, M. Jaros, M. A. Gell, D. Ninno, J. Phys C 19, 53 (1986).
- [15] D. Brust and L. Liu, Phys. Rev. 154, 647 (1967).
- [16] G. Weisz, Phys. Rev. 149, 504 (1966).

- [17] M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J. A. Bradley, Phys. Rev. B 35, 1196 (1987).
- [18] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [19] G. Bastard, Phys. Rev. B 30, 5693 (1981).
- [20] R. A. Morrow and K. R. Brownstein, Phys. Rev. B 30, 678 (1984).
- [21] S. R. White, G. E. Margues, and L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. 21, 544 (1982).
- [22] Q. C. Zhu and H. Kroemer, Phys. Rev. B 27, 3519 (1983).

Chapitre



*Présentation
des matériaux étudiés*

Matériaux semi-conducteurs

Nous allons, dans ce chapitre, présenter les matériaux semi-conducteurs II-VI : leurs propriétés tant structurales, qu'électroniques et, bien sûr, optiques.

II.1. Semi-conducteurs II-VI

Introduction

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne **II** avec un élément de la colonne **VI** de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les composés d'éléments des colonnes sont des semi-conducteurs permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1 eV. Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photos détectrices dans UV, le visible ou dans l'infrarouge.

II.2. Propriétés physiques

II.2.1. Configuration électronique des composés

On rencontrera dans ce travail des composés semi-conducteurs du type II-VI à structure zinc blende. Ils sont formés des éléments des colonnes IIA (Zn, Mg) et VIB (S, Se, Te) du tableau périodique de Mendeleïev, comme il est montré dans le tableau suivant :

I-A-B	II-A-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg ¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Ca ²⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn ³⁰	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd ⁴⁸	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg ⁸⁰					

Tableau I-1 : Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.

La configuration électronique atomique et le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont illustrés dans le **tableau (II -2)**.

Elément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Zinc (Zn)	30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Magnésium (Mg)	12	[Ne] 3s ²
Tellurure (Te)	52	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴

Tableau II -2 : La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.

L'élément II fournit 2 électrons de valence (provenant d'une orbitale s) et l'élément VI en fournit 6 (2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément comme pour tous les semi-conducteurs (IV-IV, III-V, II-VI). Les orbitales atomiques vont alors s'hybrider pour former des liaisons inter-atomiques de type *sp*³ où chaque cation (élément II) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anion (élément VI) et réciproquement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [1]. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II.

II.2.2. Structure cristalline

Les semi-conducteurs II-VI et particulièrement les composés MgTe, ZnSe et ZnTe ont une structure cristallographique de type Zinc Blende (Sphalérite) représentée sur la **figure (II -1)**. Cette structure qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées, l'un d'éléments II, l'autre d'éléments VI, décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire. La maille élémentaire comporte quatre atomes répartis selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F43m$ (Td). Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposé. La structure cristalline de type zinc blende présente un taux de compacité maximale de l'ordre de (34%) et qui est le taux de remplissage. Elle est donc considérée

Composé	Paramètre de maille a (Å)
MgTe	6,42 [2]
ZnTe	6.103 [3]

Tableau II -3 : Paramètre de maille des composés étudiés.

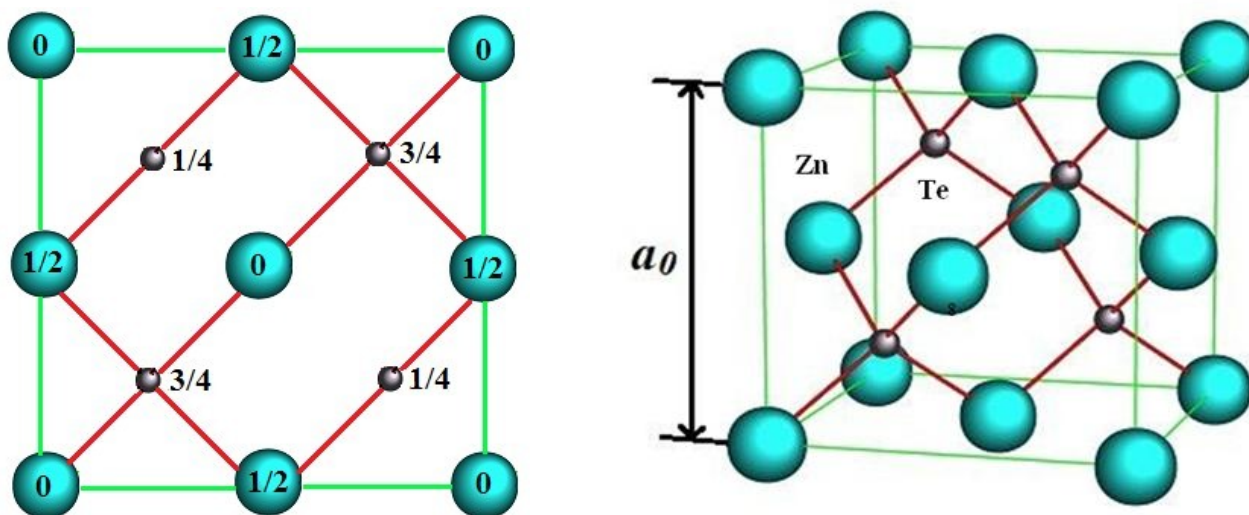


Figure II -1 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

II.3. Première zone de Brillouin

En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [4]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de *Weigner Seitz* qui représente la première zone de Brillouin [5]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (**Figure II -2**), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [6].

II.3.1 Les points de haute symétrie

Γ : ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $\mathbf{k}_\Gamma = (\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0})$.

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 :

$$\mathbf{K}_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, \mathbf{0}, \mathbf{0}), \mathbf{K}_y = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{0}, \pm 1, \mathbf{0}), \mathbf{K}_z = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{0}, \mathbf{0}, \pm 1)$$

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

$$\mathbf{K}_l = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{1}, \mathbf{1}, \mathbf{1})$$

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

Les coordonnées sont :

$$\mathbf{K}_w = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{0}, \frac{1}{2}, \mathbf{1})$$

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 :

$$\mathbf{K}_z = \frac{2\pi}{a} (\mathbf{1}, \frac{1}{2}, \mathbf{1})$$

II.3.2 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.

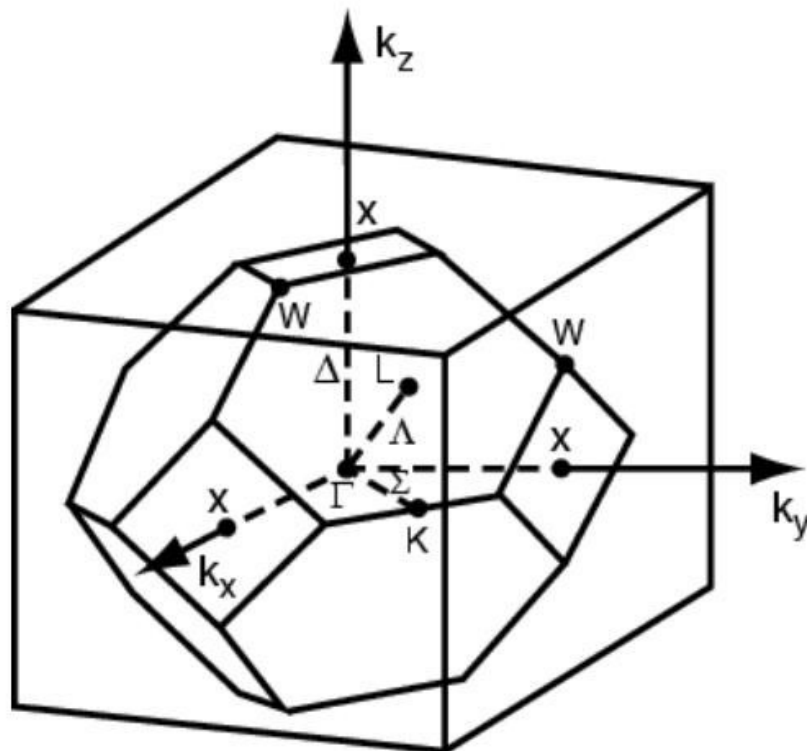


Figure II.2: Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

II.4. Les transitions de phase

Les matériaux II-VI offrent une large gamme des propriétés physiques. Par exemple, ces matériaux peuvent cristalliser dans une structure cristalline différente (zinc blende, wurtzite, ...).

Récemment, les études des propriétés structurales à l'équilibre et sous haute pression des semi-conducteurs II-VI ont été réalisées expérimentalement et théoriquement pour confirmer la phase cristalline stable.

II.5. - Structure de bande

Le schéma simplifié de la structure de bande des composés à symétrie blende de zinc est représenté **Figure II.3**

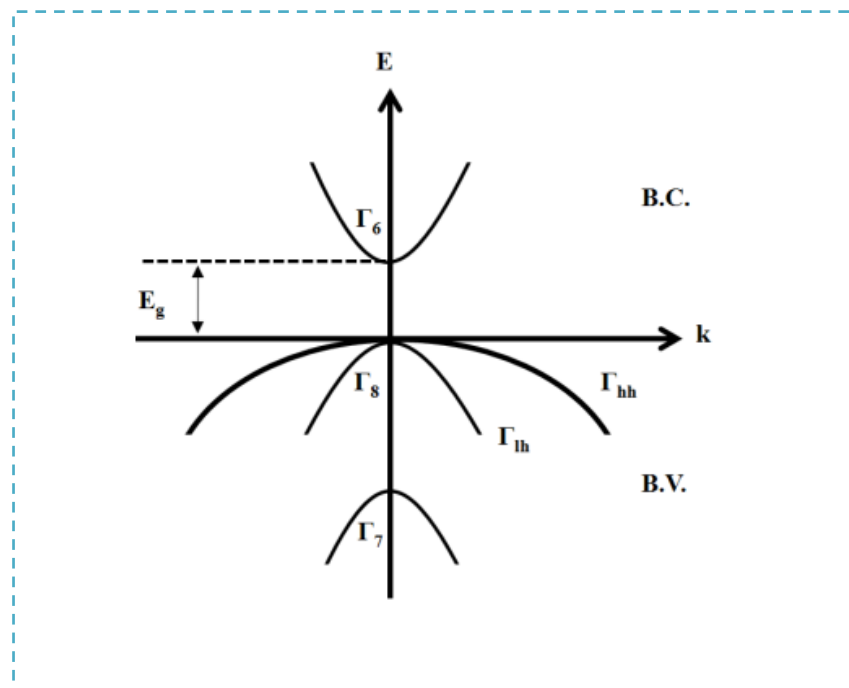


Figure II.3 Structure de bande du semi-conducteur direct **ZnTe** dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.

Le quadruplet Γ_8 est composé de deux bandes qui ont une courbure différente. La bande de plus grande courbure sera appelée bande de trous légers (lh pour light hole en anglais), par référence à la masse effective dans l'approximation parabolique, et la bande de moindre courbure sera appelée bande de trous lourds (hh pour heavy hole). La dégénérescence de ces deux bandes en $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ est levée lorsqu'on exerce une contrainte sur le matériau, ce qui sera le cas pour les puits quantiques.

La première bande inoccupée (de symétrie Γ_6) est située au-dessus du quadruplet Γ_8 . On l'appelle bande de conduction. Les écarts énergétiques entre les bandes à $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ sont l'énergie de couplage spin-orbite $\Delta_{\text{Spin-Orbite}}$ et le gap du matériau E_G (voir figure II.5).

Le gap est direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde, au centre de la zone de Brillouin. La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium.

II.6. Énergie de bande interdite :

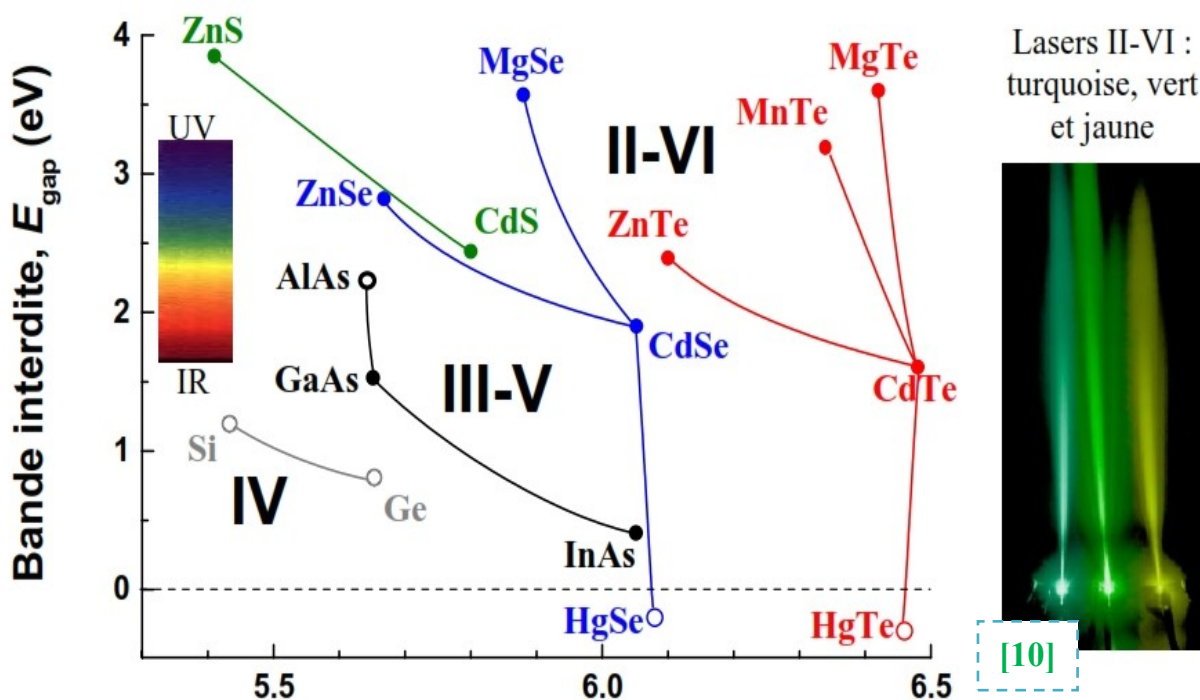


Figure II.4. Énergie de bande interdite à 4 K en fonction du paramètre de maille cubique (les matériaux à gaps directs sont reportés en symboles pleins, les indirects en creux).

La Figure II.4. Reporte les énergies de bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques uns des systèmes cubiques des trois grandes familles de semi-conducteurs : IV, III-V et II-VI. On constate qu'à mesure que l'ionocité augmente, les gaps croissent eux aussi. Les II-VI luminescent tous dans le visible (à l'exception des semi-métaux HgSe et HgTe et ce à cause de l'atome lourd de mercure, $Z = 80$) : de l'ultraviolet avec MgTe (au sujet duquel plane une petite incertitude sur le gap : entre 3,3 eV [7] et 3,6 eV [8]) jusqu'au rouge avec CdTe voire l'infrarouge grâce à l'incorporation de mercure (en se servant du fait que CdTe et HgTe aient quasiment le même paramètre de maille, respectivement 6,4810 Å et 6,4611 Å). C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (...militaire). Quant au visible, les récentes diodes électroluminescentes ('LED') vertes à base de ZnTe [9] et diodes lasers jaune-vertes à base de ZnSe [10] sont en passe de conquérir un marché encore vierge puisqu'au contraire du rouge et du bleu il n'existe pas encore de diodes lasers commercialisées dans la gamme des 550~590 nm.

Symboles et Définitions

K (Ø dim.) : nombre de Knudsen : rapport du libre parcours moyen L sur l'ouverture D de la cellule à effusion, pour $K > 0,3$ le régime est moléculaire (sinon, $K < 10^{-2}$, il est visqueux).

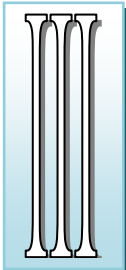
L (en m) : libre parcours moyen (distance moyenne entre deux chocs) des atomes (Cd) ou des molécules (Te_2) provenant d'une cellule à effusion. Dans l'air il n'est que d'environ 100 nm, soit 10 millions de collisions par m ! d'où, malgré une grande vitesse instantanée des molécules d'air (env. 450 m/s, soit 5 milliards de collisions par seconde), un certain temps pour qu'un parfum diffuse dans une pièce (il s'agit bien d'un transport diffusif de matière et non balistique comme sous vide).

D (en cm) : diamètre du creuset de la cellule à effusion et, dans un contexte tout différent, densité des boîtes quantiques.

Références :

- [1] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [2] J.-M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Alleyson, R. Langer, G. Feuillet, «CdTe/MgTe heterostructures : Growth by atomic layer epitaxy and determination of MgTe parameters», J. Appl. Phys. 80 (1996) 6257-6265.
- [3] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, (1998) 2257.
- [4] V. Fock, Z. phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [5] Slater, J. C. (1930), Rev. 35, 210.
- [6] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique.
- [7] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki, J.K. Furdyna, «Optical properties of epitaxial ZnMnTe and ZnMgTe films for a wide range of alloy compositions», J. Appl. Phys. 91 (2002) 2859-2865.
- [8] J.-M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Alleyson, R. Langer, G. Feuillet, «CdTe/MgTe heterostructures : Growth by atomic layer epitaxy and determination of MgTe parameters», J. Appl. Phys. 80 (1996) 6257-6265.
- [9] J.H. Chang, J.S. Song, K. Godo, M.Y. Shen, T. Goto, T. Yao, «ZnCdTe/ZnTe/ZnMgSeTe quantum well structures for the application to pure-green light- emitting devices», Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 566-568.
- [10] M. Klude, G. Alexe, C. Kruse, T. Passow, H. Heinke, D. Hommel, «500-560 nm laser emission from quaternary CdZnSSe quantum wells», phys. stat. sol. (b) 229 (2002) 935-942.

Chapitre



*Les propriétés structurales
de ZnTe et MgTe*

Chapitre III

Les propriétés structurales de

ZnTe et MgTe

III.1 Détails de calcul

Ces dernières années, un intérêt croissant s'est manifesté pour les matériaux semi-conducteurs à large bande interdite et plus spécialement pour les composés II-VI notamment sur les composés à base de magnésium. L'intérêt de ces composés binaires provient de leurs applications potentielles dans les télécommunications et les dispositifs optoélectroniques.

La petite taille du cœur de l'atome de magnésium **Mg** et l'absence des électrons **p** expliquent leurs propriétés. Le magnésium a un pseudo potentiel profond et localisé comparé aux autres atomes de la même colonne du tableau périodique.

Les calculs ont été effectués à l'aide du code MStudio MindLab 5.0. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. Ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet ». Le code MStudio MindLab 5.0. permet ainsi de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais ainsi que le groupe de symétrie spatial. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans sa version **LDA**, approximation de la densité locale [1] aussi bien que dans sa version **GGA**, approximation du gradient généralisé [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation utilisé ici est celui de Perdew et Wang. Un calcul self-consistent des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères muffin-tin et en ondes planes dans la région interstitielle.

Les composés **ZnTe** et **MgTe** cristallisent, quant à eux, dans la structure zinc blende. dans nos calculs, la première étape de ce travail consiste à déterminer l'énergie de coupure E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E et les paramètres constitutifs de la méthode. La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés dans les phases zinc-blende (B3), NaCl (B1) et NiAs (B8) en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état fondamental. Le procédé d'itérations est alors répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation de Murnaghan [3] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'} \quad 3.1$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(a)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad 3.2$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V}{V_0} \right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad 3.3$$

où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle.

III.2 Les propriétés structurales

Pour faire une organisation des deux semi-conducteurs, on doit connaître pour chacun d'entre eux les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre, le module de compression et de sa dérivée par rapport à la pression, a , B et B' respectivement. La mesure du module de compression nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est à dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide.

Les courbes de l'énergie totale pour la structure zinc-blende de **ZnTe** et **MgTe** sont montrées respectivement dans les figures (III.1) et (III.4). Ainsi, l'énergie de l'état fondamental et le paramètre du réseau d'équilibre sont obtenus par la minimisation de l'énergie totale en respectant le volume. Et ceci en faisant une optimisation sur l'énergie totale par rapport aux valeurs du volume à l'aide de l'équation d'état non linéaire de Murnaghan [3].

Le paramètre de maille, d'après nos calculs illustrés dans les tableaux (3.2) et (3.6), augmente qu'on passe du binaire **ZnTe** au binaire **MgTe**, ceci s'accompagne par une diminution du module de compressibilité. Tant que le paramètre du réseau est petit, la structure est plus compacte et possède donc un module de compressibilité imposant, ce qui est le cas de **ZnTe** ; il est donc le plus compacte des deux semi-conducteurs étudiés.

III.2.1 Tellure de Zinc ZnTe

Nous avons choisi une énergie de coupure $E_c = 78 \text{ Ry}$ pour assurer la convergence de l'énergie totale. Le calcul a été effectué d'une façon auto cohérente. Les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau (III.5). Les paramètres des réseaux à l'équilibre (figures III.17 et III.18) calculés dans les différentes structures de ZnTe ont respectivement pour valeurs : $a(B3) = 6.027 \text{ \AA}$ $a(B1) = 5.6 \text{ \AA}$ $a(B8) = 4.42 \text{ \AA}$

Les fonctions d'ondes de **ZnTe** sont développées en ondes planes avec des vecteurs propres qui sont la somme des vecteurs d'ondes k de la première zone de Brillouin et des vecteurs G du réseau réciproque. Les seules ondes planes à considérer dans ce développement sont celles qui ont une énergie cinétique plus petite que l'énergie de coupure E_c .

Nous avons utilisé une énergie de coupure $E_c = 78 \text{ Ry}$ pour la **LDA** et $E_c = 190.96 \text{ Ry}$ pour la **GGA**. Le calcul de l'énergie structurale totale a été fait d'une façon auto-cohérente Tableau (III.1)

	Zinc Blende		NaCl		NiAs	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
PW	5064	12050	2974	6566	7944	16276
RMT(u.a)						
Zn	2.27	2.049	2.436	2.521	2.373	2.366
Te	2.67	2.405	2.860	2.960	2.786	2.777
Energie de coupure Ec (Ry)	78.009	190.9637	70.3403	111.3506	90.3102	146.8318

Tableau (III.1) : Paramètres constitutifs de ZnTe utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO. ($1 \text{ u.a.} = 0.529177 \text{ \AA}$ et $1 \text{ Ry} = 13.605814 \text{ eV}$).

Nous notons que la **LDA** sous estime légèrement les constantes de réseau d'environ 0.74 % pour a_{eq} par rapport à celles trouvées expérimentalement, en utilisant la **GGA**, les valeurs des constantes de réseau sont surestimées d'environ 0.52 % pour a_{eq} par rapport à celles obtenues expérimentalement. les valeurs du module de compressibilité obtenues par la **LDA** et la **GGA** sont données dans le tableau (III.2) et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques. La valeur trouvée par la **GGA** est sous estimée d'environ 2.4% alors que celle calculée par la **LDA** est surestimé d'environ 1.1 % par rapport à la valeur expérimentale. nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

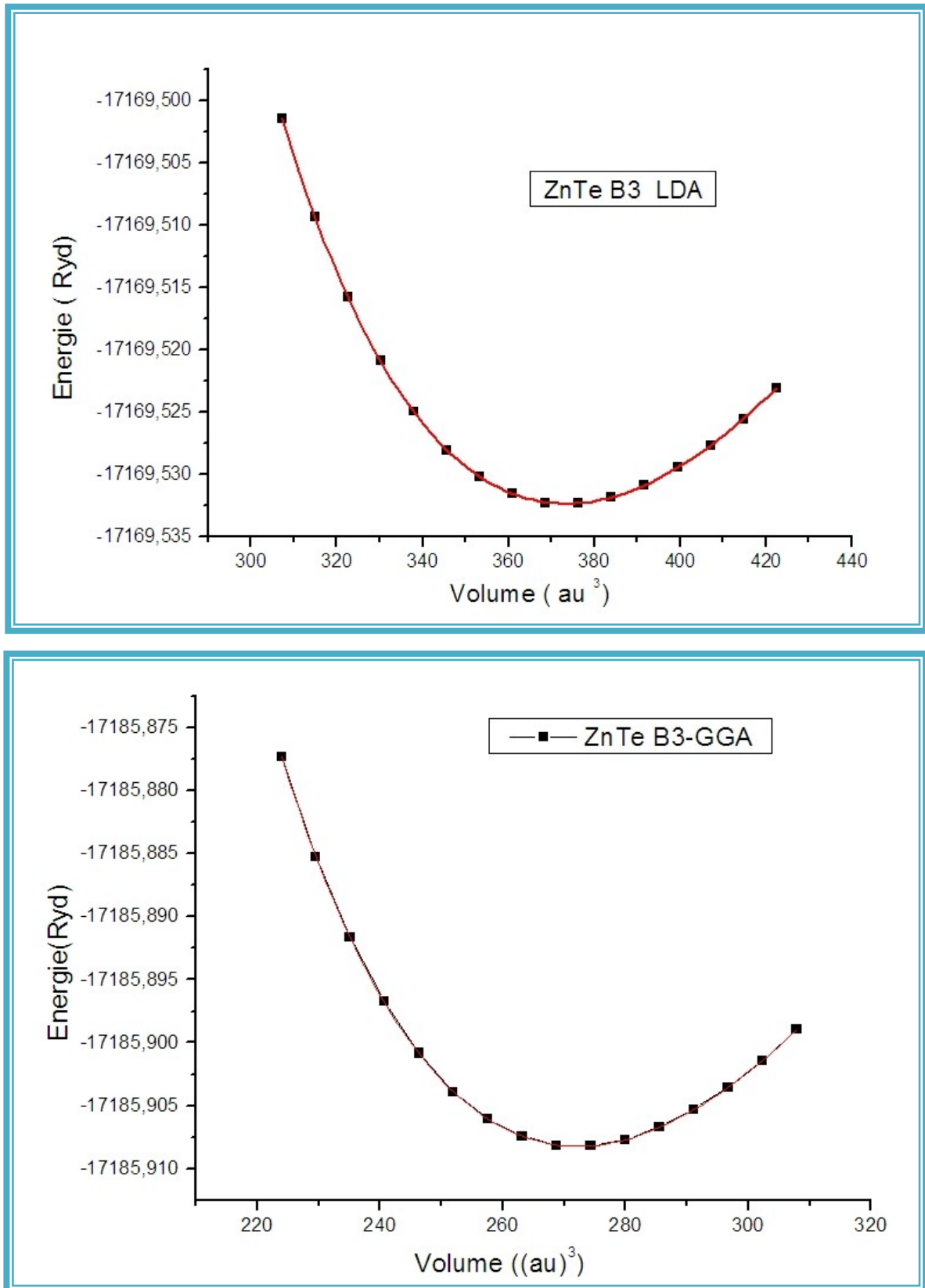


Figure (III.1) : Variation de l'énergie totale de ZnTe (Zinc blende) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA

	Paramètre Du réseau a_0 (Å)		Module de Compressibilité B_0 (GPa)		B'_0	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<i>Nos calculs</i>	6.027	6.259	53.22	44.35	4.53921	4.53564
<i>Résultats Expérimentaux</i>	6.103[4]		50.5[4]			
<i>Autres calculs</i>	6.198[5] 6.047[6]		43.3[5] 47.7[6]			

Tableau (III.2) : Propriétés statiques de ZnTe en phase zinc blende : Paramètre de réseau a_0 (Å) , module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0

D'après la Figure (III.2), on constate que la structure la plus stable est la structure zinc blende vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

Dans le tableau (III.3), nous reportons les valeurs calculées des paramètres du réseau, les modules de compressibilités et les dérivées premières calculés dans différents structures (NaCl et NiAs) et dans l'approximation LDA et la GGA. On note le bon accord entre les valeurs calculées par différents auteurs.

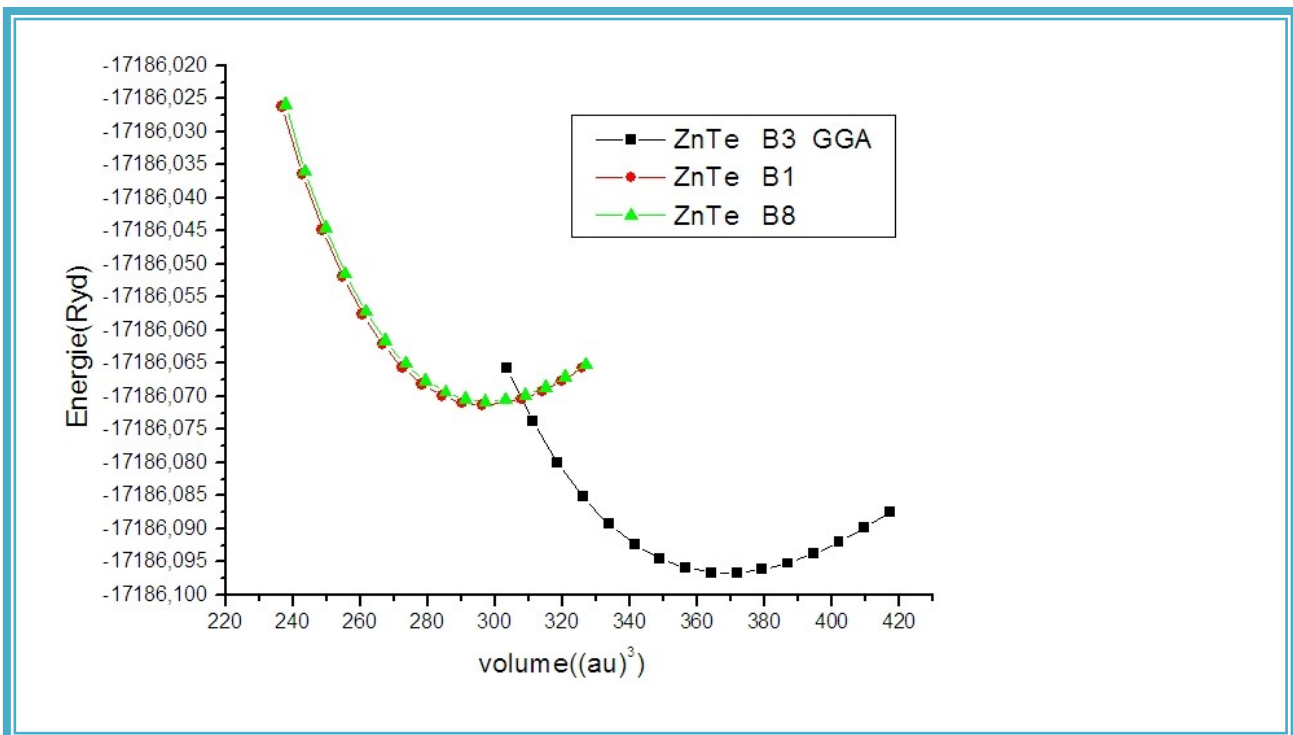
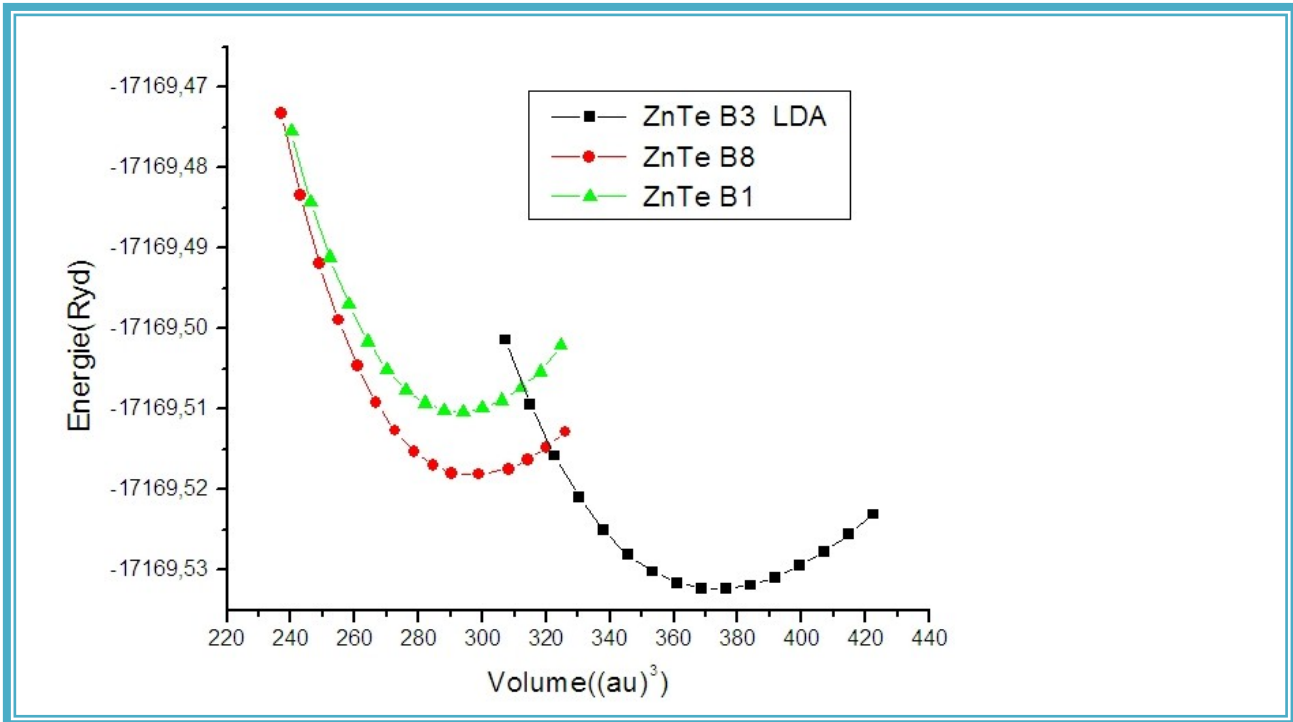


Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale de ZnTe en fonction du volume calculé dans différentes structures pour la LDA et la GGA.

	<i>Paramètre Du réseau a_0 (Å)</i>		<i>Module de Compressibilité B_0 (GPa)</i>		B'_0		c/a	
	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>
<i>NaCl</i>	5.60	5.61	70.574	70.721	4.497	4.492	1	1
<i>NiAs</i>	4.42	4.41	80.13	81.01	3.509	3.508	1.21	1.65
<i>Autres calculs</i>								
	6.282[8]				33.70[9]			
	6.350[7]							
	6.517[9]							

Tableau (III.3) : Propriétés statiques de ZnTe (Structure NiAs et NaCl).

La valeur de la pression de transition structurale peut être prédite de deux manières différentes, soit en utilisant un calcul classique de l'énergie totale, soit en utilisant l'approche de Zaoui [15] basée sur le comportement de l'ionicité sous l'effet de la pression hydrostatique. Pour notre travail, nous avons utilisé la méthode des enthalpies pour le calcul de la pression de transition (enthalpies égales $H_{ZnB} = H_Y$, $Y = \text{NiAs}$ et NaCl) avec $H = E + PV$.

D'après la figure (III.2), nous constatons que le composé binaire **ZnTe** cristallise dans la structure Zinc blende et sous l'effet de la pression hydrostatique il peut transiter en premier lieu vers la phase NiAs puis vers la phase NaCl, pour les deux approximations **LDA** et **GGA**. Les résultats sont donnés dans le Tableaux (III.4) et représentés dans la figure (III.3). La pression correspondante est alors donnée par l'équation :

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.4)$$

où V_0 est le volume à l'équilibre, et P la pression pour un volume V .

La valeur de la pression de transition structurale est déterminée à partir de la tangente commune aux courbes ajustées. A partir d'une certaine valeur de la pression, un nouveau arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure zinc blende.

Les valeurs ainsi trouvées donnent l'ordre de grandeur de la valeur de la pression de transition de phase structurale pour le **ZnTe** et confirment ainsi que la nouvelle phase sous pression qui ne peut être que NiAs ou NaCl pour la **GGA** et nous remarquons que le composé binaire **ZnTe** cristallise dans la structure Zinc blende et sous l'effet de la pression hydrostatique il peut transiter en premier lieu vers la phase NiAs puis vers la phase NaCl pour la **LDA**.

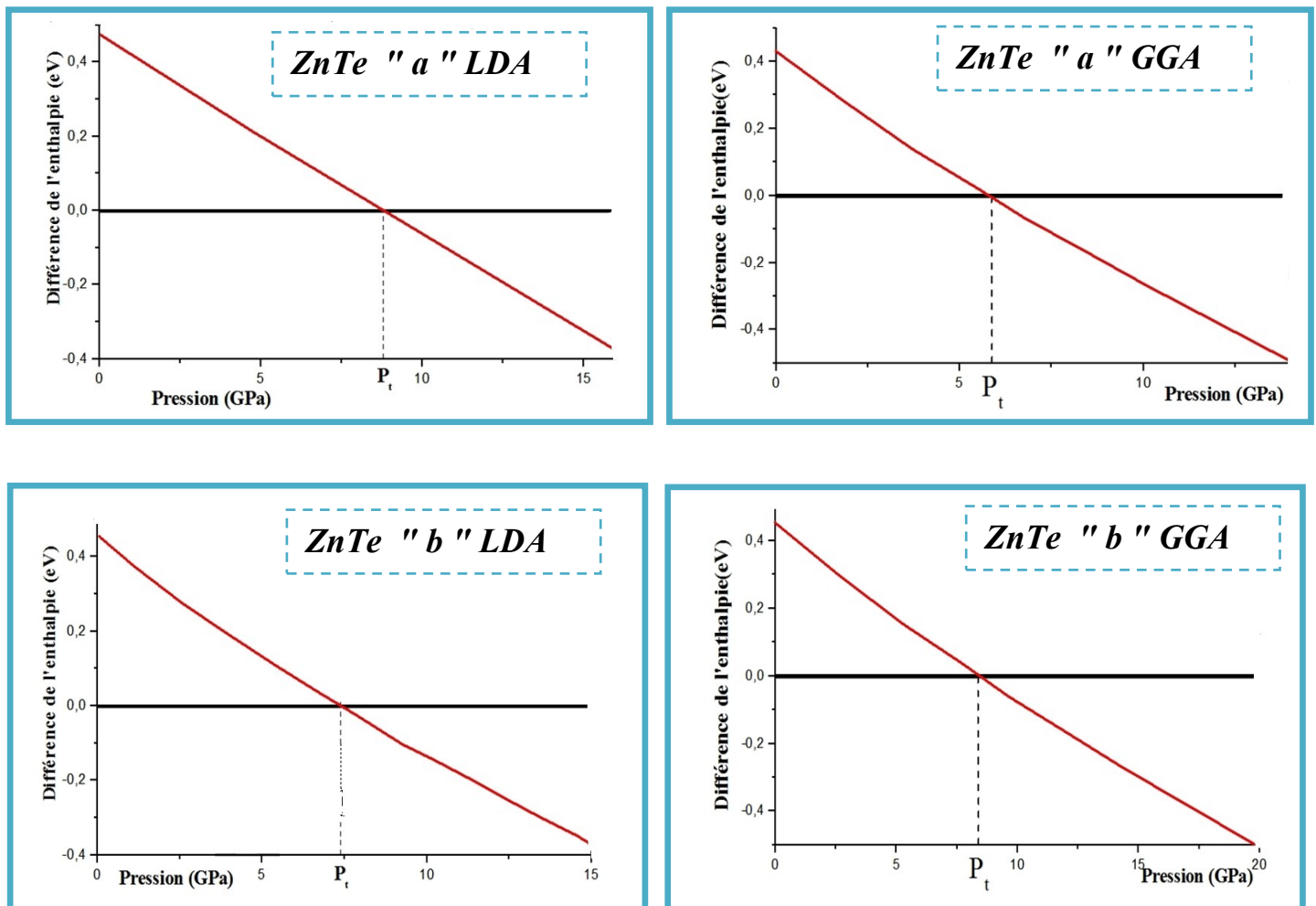


Figure (III.3): « a » La différence de l'enthalpie, Zinc Blende et de la phase NiAs(B8).
« b » La différence de l'enthalpie, Zinc Blende et de la phase NaCl(B1).

	P_t (GPa)		V_t (u.a) ³		V_t/V_0		$\Delta V\%$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
NaCl	7.42	8.32	373.443 (B ₃) 297.315(B ₁)	272.242(B ₃) 297.174(B ₁)	0.95(B ₃) 0.76(B ₁)	0.933(B ₃) 0.76(B ₁)	19.57	19.78
Autres calculs								
NiAs	8.61	5.86	371.095(B ₃) 585.276(B ₈)	278.064(B ₃) 579.627(B ₈)	0.94 (B ₃) 1.73 (B ₈)	0.952(B ₃) 1.749(B ₈)	14.8	13.46
Résultats Exp.								
Autres calculs	11.89	[10]						

Tableau (III.4) : Pression de transition structurale, P_t et volume V_t , V_0 est le volume à l'équilibre de ZnTe dans la phase zinc blende, NiAs et NaCl.

III.2.2 Tellure de magnésium MgTe

La convergence de l'énergie cinétique de l'ensemble d'ondes planes est assurée pour une valeur de 78.23 Ry. Les paramètres du calcul sont donnés dans le Tableau (III.5).

Nous avons tracé l'énergie totale en fonction du volume de **MgTe** (figure III.1). Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III -I) [18] pour trouver le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' . Les résultats sont donnés dans les tableaux (III.10) et (III.11) sont comparés avec des mesures expérimentales [6] et des calculs ab-initio [5, 20]. Le paramètre de maille est égale à 5.568 (Å). Cette valeur est en bon accord, à 0.92% près, avec le résultat expérimental pour la **LDA**.

Les fonctions d'ondes de **MgTe** sont développées en ondes planes avec des vecteurs propres qui sont la somme des vecteurs d'ondes k de la première zone de Brillouin et des vecteurs G du réseau réciproque. Les seules ondes planes à considérer dans ce développement sont celles qui ont une énergie cinétique plus petite que l'énergie de coupure E_c .

Nous avons utilisé une énergie de coupure $E_c = 78.6943 \text{ Ry}$ pour la LDA et $E_c = 138.974 \text{ Ry}$ pour la GGA. Le calcul de l'énergie structurale totale a été fait d'une façon auto-cohérente (tableau 3.1).

	Zinc Blende		NaCl		NiAs	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
PW	5065	12050	2974	6566	7944	16276
RMT(u.a)						
Mg	2.394	2.402	2.612	2.599	2.232	2.36
Te	2.810	2.819	2.945	2.931	2.621	2.77
Energie de coupure E_c (Ry)	78.6943	138.974	63.89305	109.3724	102.0782	147.5621

Tableau (III.5) : Paramètres constitutifs de **MgTe** utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO. ($1 \text{ u.a.} = 0.529177 \text{ \AA}$ et $1 \text{ Ry} = 13.605814 \text{ eV}$).

Nous notons que la **LDA** sous estime légèrement les constantes de réseau d'environ 0.04 % pour a_{eq} par rapport à celles trouvées expérimentalement, en utilisant la **GGA**, les valeurs des constantes de réseau sont surestimées d'environ 1.5% pour a_{eq} par rapport à celles obtenues expérimentalement. Les valeurs du module de compressibilité obtenues par la **LDA** et la **GGA** sont données dans le Tableau (III.6) et comparées à d'autres valeurs expérimentales et théoriques. La valeur trouvée par la **GGA** est sous estimée d'environ 4.2% alors que celle calculée par la **LDA** est

surestimé d'environ 1.3 % par rapport à la valeur expérimentale. Par ailleurs nous remarquons la bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

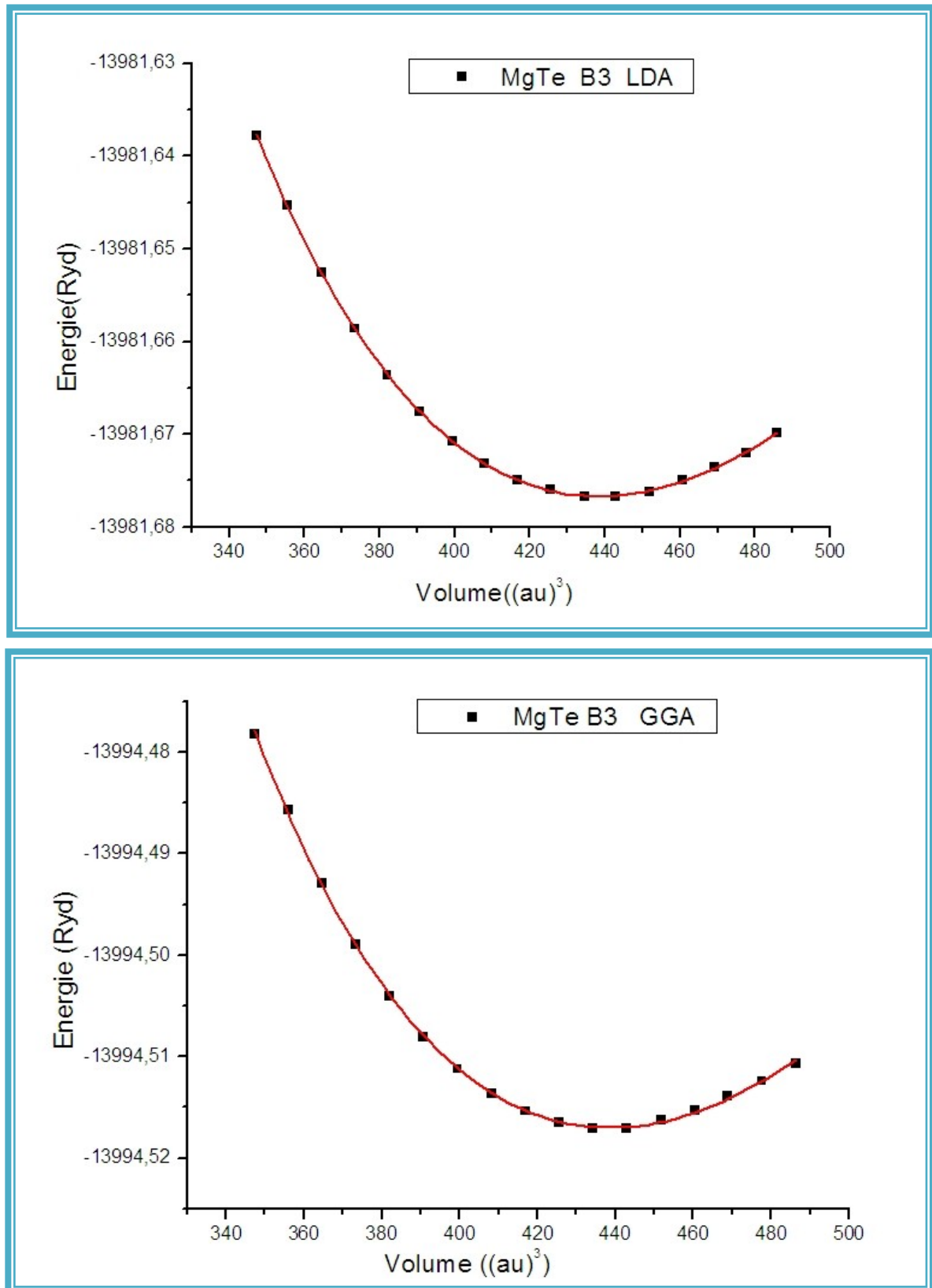


Figure (III.4) : Variation de l'énergie totale de **MgTe** (Zinc blende) en fonction du volume en utilisant la LDA et la GGA

	Paramètre Du réseau a_0 (Å)		Module de Compressibilité B_0 (GPa)		B'_0	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
Nos calculs	6.405	6.708	43.52	33.70	2.81625	3.20431
Résultats Expérimentaux x	6.089[11] 6.420[12]		50.5[13]			
Autres calculs	6.074[14] 6.445[15] 6.342[16] 6.364[17]		47.7[18] 36.2[16]		3.96[15] 3.89[16]	

Tableau (III.6): Propriétés statiques de **MgTe** en phase zinc blende : Paramètre de réseau a_0 (Å) , module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B'_0

D'après la Figure (III.5)), on constate que la structure la plus stable est la structure zinc blende vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

Dans le Tableau (III.7), nous reportons les valeurs calculées des paramètres du réseau, les modules de compressibilités et les dérivées premières calculés dans différents structures (NaCl et NiAs) et dans l'approximation LDA et la GGA. On note le bon accord entre les valeurs calculées par différents auteurs.

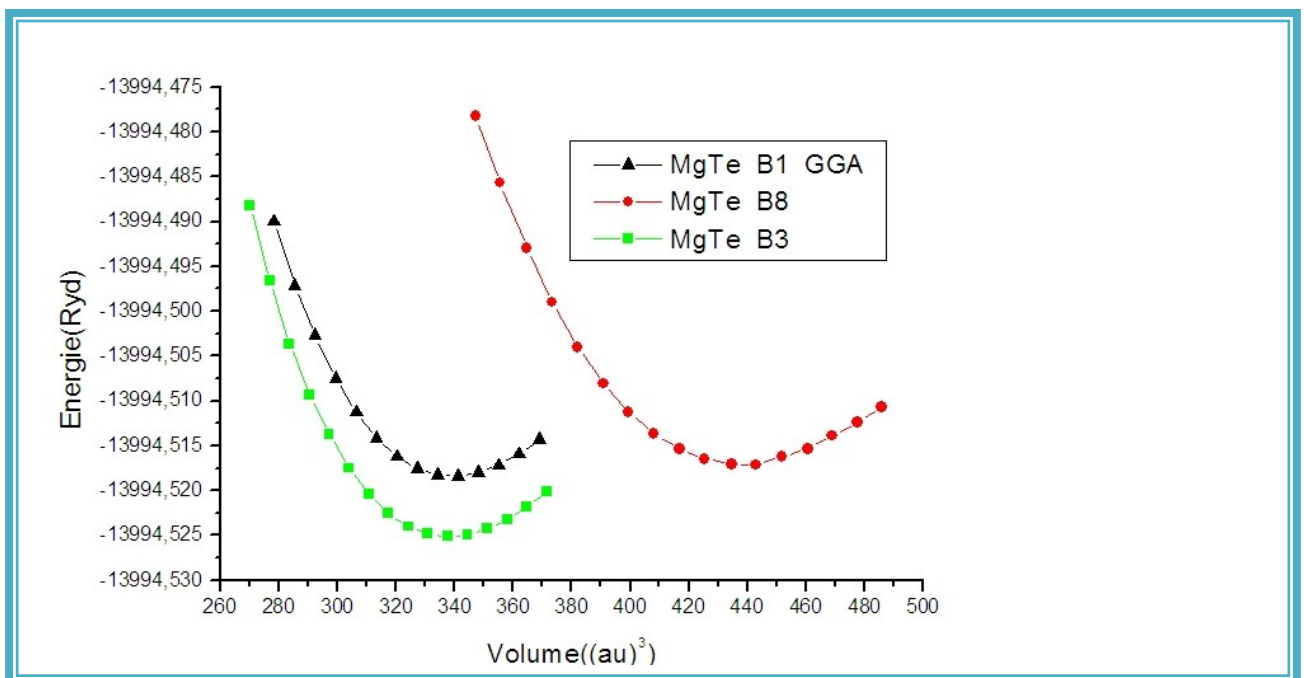
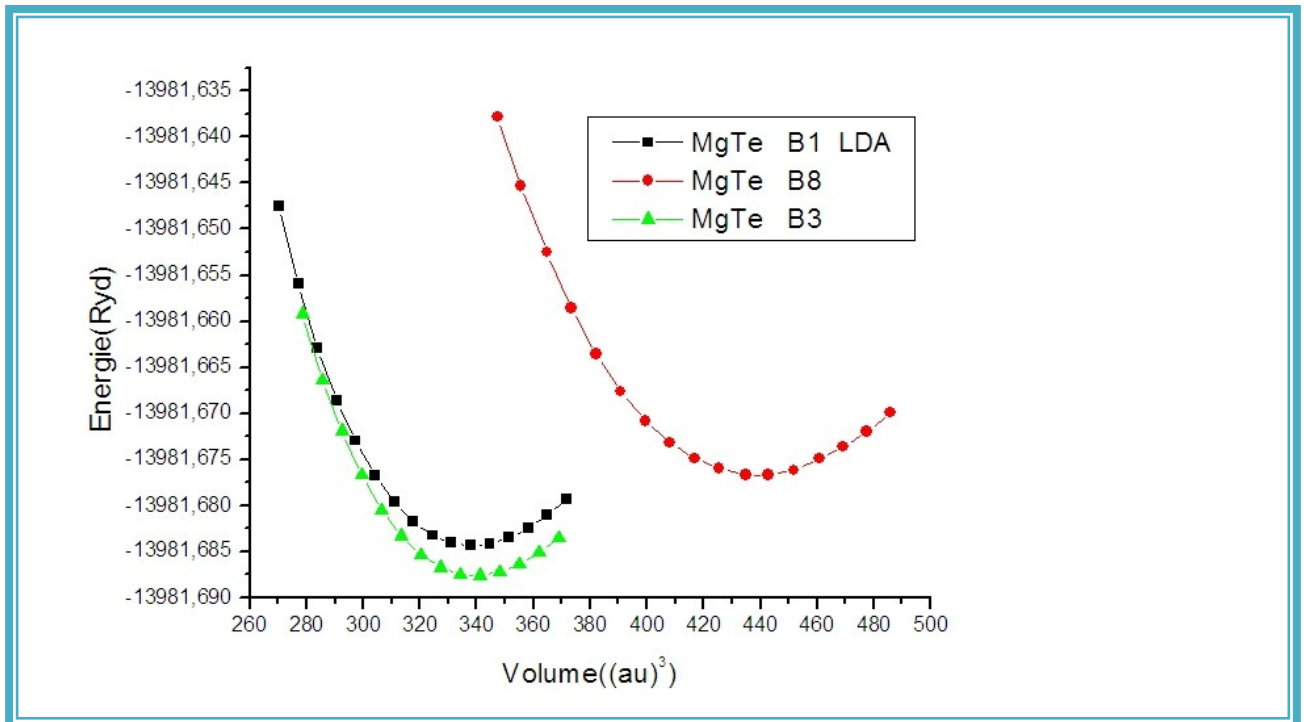


Figure (III.5): Variation de l'énergie totale de **MgTe** en fonction du volume calculé dans différentes structures pour la LDA et la GGA.

	Paramètre Du réseau a_0 (Å)		Module de Compressibilité B_0 (GPa)		B'_0		c/a	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
NaCl	5.8618	5.8529	52.7841	52.7841	4.14061	4.14155	1	1
Autres calculs	5.9242[15] 5.8548[16] 5.8460[17]		54.50[15] 48.60[16]		4.04[15] 3.88[16]			
NiAs	4.6515	4.4012	54.4015	78.9556	3.88189	3.88348	1.624	1.602
Autres calculs	4.1418[17] 4.1011[16] 4.13922[19] 5.9242[15]		51.40[16] 55.70[19] 58.3[15] 51.4[16]		3.89[15] 3.89[16]		1.6337[16] 1.6233[19] 1.6355[15]	

Tableau (III.7): Propriétés statiques de **MgTe** (Structure **NiAs** et **NaCl**).

La valeur de la pression de transition structurale peut être prédite de deux manières différentes, soit en utilisant un calcul classique de l'énergie totale, soit en utilisant l'approche de Zaoui [15] basée sur le comportement de l'ionicité sous l'effet de la pression hydrostatique.

Nous avons utilisé la méthode des enthalpies pour le calcul de la pression de transition (enthalpies MgTe égales $H_{ZnB}=H_Y$, $Y= NiAs$ et **NaCl**) avec $H = E + PV$.

D'après la Figure (III.2), nous constatons que le composé binaire ZnTe cristallise dans la structure Zinc blende et sous l'effet de la pression hydrostatique il peut transiter en premier lieu vers la phase **NiAs** puis vers la phase **NaCl**, pour les deux approximations **LDA** et **GGA**. Les résultats sont donnés dans le Tableau (III.8) et représentés dans la figure (3.3). La pression correspondante est alors donnée par l'équation :

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.4)$$

où V_0 est le volume à l'équilibre, et P la pression pour un volume V .

La valeur de la pression de transition structurale est déterminée à partir de la tangente commune aux courbes ajustées. A partir d'une certaine valeur de la pression, un nouveau arrangement atomique devient impératif et une nouvelle structure est plus appropriée que la structure zinc blende.

Les valeurs ainsi trouvées donnent l'ordre de grandeur de la valeur de la pression de transition de phase structurale pour le **MgTe** et confirment ainsi que la nouvelle phase sous pression qui ne peut être que NiAs ou NaCl.

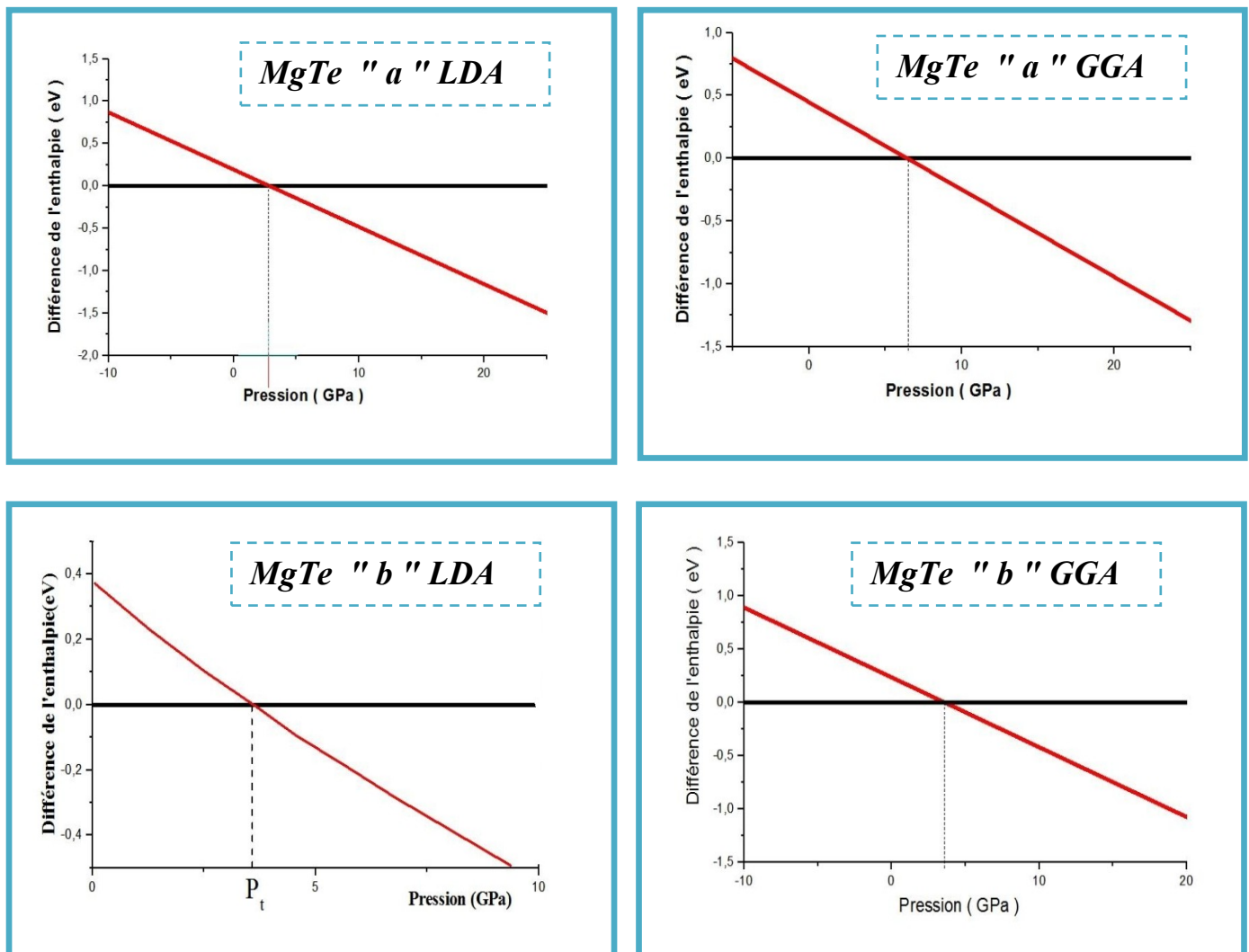


Figure (III.6) : a- La différence de l'enthalpie, Zinc Blende et de la phase NiAs(B8).
b- La différence de l'enthalpie, Zinc Blende et de la phase NaCl(B1).

	P_t (GPa)		V_t (u.a) ³		V_t/V_0		$\Delta V\%$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
NaCl	6.50	3.59	438.469(B3) 338.392(B1)	438.549(B3) 338.274(B1)	1.12(B3) 1.10(B1)	1.10(B3) 1.11(B1)	22.42	24.29
Autres calculs	11.89 [34]							
NiAs	4.76	1.86	453.777(B3) 339.615(B8)	451.951(B3) 339.355(B8)	1.16(B3) 1.32(B8)	1.17(B3) 1.34(B1)	22.71	23.41

Tableau (III.8): Pression de transition structurale, P_t et volume V_t , V_0 est le volume à l'équilibre de **MgTe** dans la phase **zinc blende** et **NiAs** pour la **LDA** et **GGA**.

D'après la figure (III.5), nous remarquons que le composé binaire **MgTe** cristallise dans la structure Zinc blende et sous l'effet de la pression hydrostatique il peut transiter en premier lieu vers la phase NaCl puis vers la phase NiAs pour la **LDA**, les pressions calculées de **MgTe** (ZnB) **MgTe** (NaCl) sont 42.639 GPa et 52.78 GPa respectivement ce qui équivaut à des volumes respectivement de 438.469 (u.a)³ et 338.392 (u.a)³ d'après l'équation d'état de Murnaghan (II.3) [18]. Les résultats sont données dans le Tableaux (III.4) et représentés dans la figure (III.3) et il peut transiter en premier lieu vers la phase NiAs puis vers la phase NaCl pour la **GGA**

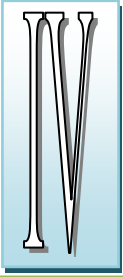
Références

- [1] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [3] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390(1944).
- [4] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, 2257 (1998).
- [5] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh. phys. stat. sol. (b), 1–10 (2006).
- [6] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, Phys. Rev. B 68,195208 (2003).
- [7] X. Liu ,U. Bindley, Y. Sasaki et J.K.Furdyna,J. Appl. Phys. 91(2002) 2859.
- [8] H. Okuyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998)2257
- [9] Z. Charifi, F. El Haj Hassan, H. Baaziz, Sh. Khosravizadeh, S.J. Hashemifar and H.
- [10] J.P. Perdew, Yue Wang, Phys. Rev., B 33 (1986) 8800.
- [11] T. A Asano, K. Funato, F. Nakamura, A. Ishibashi, J. Cryst. Growth 156, 373 (1995).
- [12] J.M. Hartmann, J. Cibert, F. Kany, H. Mariette, M. Charleux, P. Alleysson, R. Langer, G. Feuillet, J. Appl. Phys. 80 (11) (1996) 6257–6265.
- [13] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, 2257 (1998).
- [14] L. Ley, A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowolczy, D. A. Shirley, Phys. Rev. B 9, 600 (1974).
- [15] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.L. Martins, Phys. Rev. B 55 (1997) 775.
- [16] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, Int. J. Quantum Chem. 55 (1995) 339.
- [17] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Phys. Rev. B 46 (1992) 10086.
- [18] H. W. Holscher, A. Nothe, C. Uihlein, Phys. Rev. B 31, 2379 (1985).

[19] C.B. Chaudhuri, G. Pari, A. Mookerjee, Phys. Rev. B 60 (1999) 11846.

[20] Rached D, Rabah M, Benkhetto N, Khenata R, Soudini B, Al-Douri Y, et al. Compt Mater Sci 2006;37:292.

Chapitre



*Les propriétés électroniques
des composés ZnTe et MgTe*

Chapitre IV

Les propriétés électroniques de

ZnTe et MgTe

IV. Les propriétés électroniques :

En utilisant les paramètres d'équilibre qu'on a obtenu, les structures de bandes électroniques des deux binaires sont calculées le long des différentes directions de haute symétrie avec un calcul non-relativiste par l'utilisation de la **LDA** et la **GGA**. Elles sont données dans les figures (IV.1) & (IV.2). Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans les tableaux (IV.1) et (IV.2) respectivement.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales et partielles afin de savoir quel type d'hybridation et quels états sont responsables de la liaison.

Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) calculées sont montrées sur les figures (IV.3) & (IV.4) pour les deux approximations **LDA** et **GGA**.

IV.1 Les structures de bandes pour ZnTe & MgTe :

Le tellure de magnésium **MgTe** possède une largeur de la bande de valence la plus petite par rapport à celle de **BeSe** et **BeS**. Le **ZnTe** et le **MgTe** sont des composés du groupe II-VI qui cristallisent dans la structure zinc blende. Au cours des dernières années, ses propriétés électriques ont été mises en évidence.

Notre participation aux calculs théoriques sur la structure électronique de **ZnTe** (tableau (IV.1)) indique un gap indirect près de **X** ($\Gamma_{15v} \longrightarrow X_{1c}$) avec une valeur de 3.43451 eV pour la **LDA** et une valeur de 6.90797 eV pour la **GGA** et un gap direct ($\Gamma_{15v} \longrightarrow \Gamma_{1c}$) pour **MgTe** de 1.16571 eV pour la **LDA** et de 3.1946 eV pour la **GGA** (tableau (IV.2)). La topologie de nos structures de bandes est montrée dans les figures (IV.1) & (IV.2).

Dans les tableaux (IV.1) et (IV.2) des deux binaires, on compare nos valeurs des gaps calculés par des différentes valeurs expérimentales et théoriques.

Il est cependant bien connu que la **LDA** et la **GGA**, qui sont largement utilisées dans les calculs modernes des structures de bandes des semi-conducteurs, sous-estiment les énergies des gaps [1,2].

Un bon accord est trouvé avec les valeurs expérimentales [3,4], ainsi qu'avec les valeurs obtenues par d'autres calculs.(malgré que la GGA a apportée quelques améliorations aux valeurs calculées par rapport au LDA)

	$\Gamma-\Gamma$		$\Gamma-X$		$\Gamma-L$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
Nos calculs	1.16571	3.1946	3.43451	6.90797	2.11431	4.78029
Résultats expérimentaux	2.28 ^a , 2.39 ^b					
Autres calculs	2.10 ^d , 1.012 ^c , 1.575 ^c					

^aRef[5], ^bRef[6], ^cRef [7], ^dRef[8]

Tableau (IV.1) : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies ($\Gamma-\Gamma$), ($\Gamma-X$) et ($\Gamma-L$) de ZnTe dans la structure zinc blende (énergie en eV).

D'après les figures, nous remarquons que le MgTe dans la phase zinc blende est un semi-conducteur à gap direct au point Γ pour les deux approximations LDA et GGA.

	$\Gamma-\Gamma$		$\Gamma-X$		$\Gamma-L$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
Nos calculs	2.44116	2.57645	3.68223	3.81467	2.88695	3.02296
Résultats expérimentaux	3.13 ^a , 3.67 ^b					
Autres calculs	3.01 ^d , 2.293 ^c , 3.156 ^c					

^aRef[5], ^bRef[6], ^cRef [7], ^dRef[8]

Tableau (IV.2) : Valeurs expérimentales et théoriques des énergies ($\Gamma-\Gamma$), ($\Gamma-X$) et ($\Gamma-L$) de MgTe dans la structure zinc blende (énergie en eV).

IV.2 Niveau d'énergie électronique aux points de hautes symétries de « ZnTe » et « MgTe »

Les valeurs des énergies aux points de hautes symétries sont par ailleurs en bon accord avec les résultats expérimentaux, comme on le remarque pour les deux composés ZnTe et MgTe. Les différentes valeurs des énergies aux points de hautes symétries pour ZnTe et MgTe sont listées dans les tableaux (IV.3) et (IV.4).

	Notre calcul		Résultats Théo.			Résultats Exp.
	LDA	GGA	[9]	[10]	[11]	[12]
Γ_{15c}	4.37	3.94			4.36	2.39
Γ_{1c}	1.16	3.19	1.28	2.39	1.16	
Γ_{15v}	0	0				
Γ_{1v}	-6.88	-8.32				
X_{1v}	-6.64	-7.88				
X_{3v}	-5.17	-6.94			-5.18	
X_{5v}	-2.26	-3.71			-2.26	
X_{1c}	2.17	1.36	2.11	3.01	2.15	
X_{3c}	2.27	1.60			2.24	
L_{1v}	-6.71	-7.99				
L_{1v}	-5.31	-7.72			-5.36	
L_{3v}	-0.94	-1.5			-0.94	
L_{1c}	1.69	2.28	1.64	3.39	1.68	
L_{3c}	5.08	4.73			5.04	

Tableau (IV.3) : Niveaux d'énergie électronique aux points de haute symétrie de ZnTe.

	Notre calcul		Résultats Théo.			Résultats Exp.
	LDA	GGA	[13]	[14]	[11]	[15]
Γ_{15c}	5.5	5.54	3.54	3.28	5.59	2.7
Γ_{1c}	2.44	2.58	3.94	3.35	3.98	
Γ_{15v}	0	0	0	-0.97	0	
Γ_{1v}	-10.33	-10.25	-12.66	-12.53	-12.59	
X_{1v}	-9.54	-9.45	-10.72	-10.68	-10.67	
X_{3v}	-3.17	-3.15	-5.33	-5.41	-5.27	
X_{5v}	-1.23	-1.23	-2.83	-3.14	-2.77	
X_{1c}	2.72	2.75	1.74	1.60	1.82	
X_{3c}	3.49	3.55	2.58	2.35	2.65	
L_{1v}	-9.74	-9.66	-11.24	-11.18	-11.19	
L_{1v}	-3.33	-3.32	-5.82	-5.85	-5.76	
L_{3v}	-0.43	-0.43	-1.24	-1.70	-1.18	
L_{1c}	3.22	3.32	3.12	2.79	3.16	
L_{3c}	5.56	5.59	4.53	4.25	4.60	

Tableau (IV.4) : Niveaux d'énergie électronique aux points de haute symétrie de MgTe.

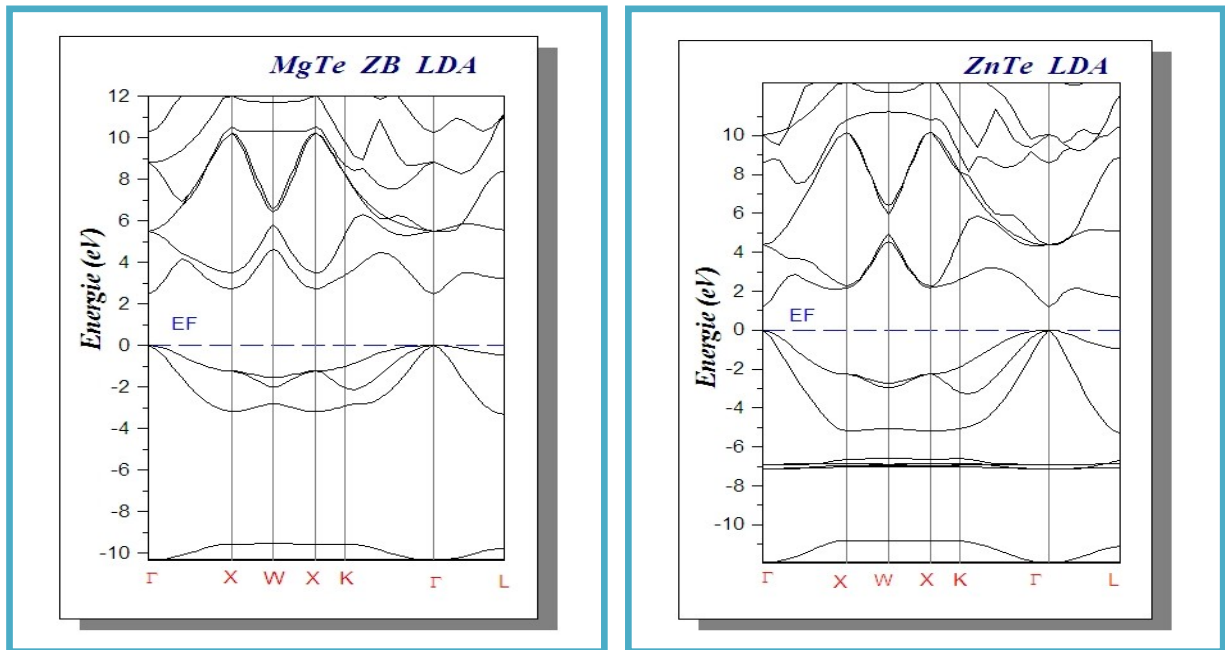


Figure (IV.1) : Structure de bande de ZnTe et MgTe (Zinc blende) par l'approximation LDA.

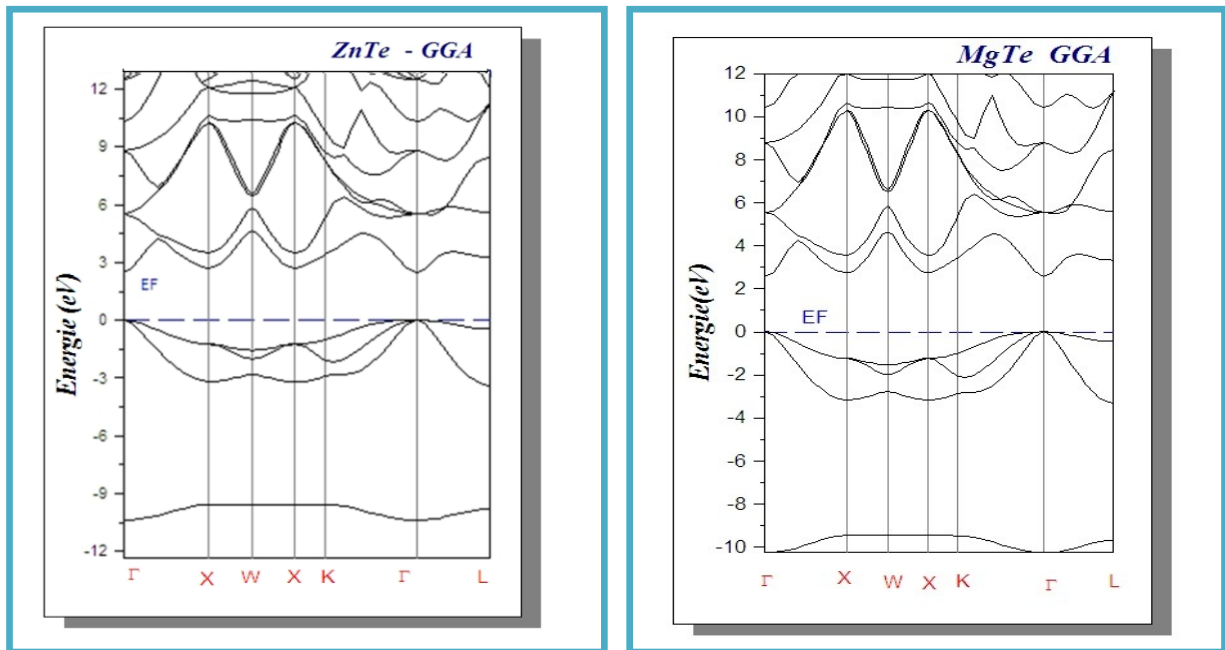


Figure (IV.2) : Structure de bande de ZnTe et MgTe (Zinc blende) par l'approximation GGA.

IV.3. Les densités d'états (DOS):

La densité d'états totale (DOS) de $ZnTe$ (zinc blende) à l'équilibre est exposée à La figure (IV.3). Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, une seule région de valence importante.

Les propriétés électroniques de tellure ont été analysées en terme de la densité d'états électroniques (DOS), et sa décomposition angulaire en s, p et d pour les deux binaires: $ZnTe$ et $MgTe$, en utilisant les approximations **LDA** et **GGA**. Une caractéristique importante de la densité d'état électronique pour les matériaux à base de magnésium est l'hybridation entre les divers états constituent la bande de valence occupée, comme il apparait dans les figures où les densités d'états partielles (3s, 3p, 3d), et (5s, 5p, 4d) des cations **Zn** et **Mg**, respectivement, sont représentées avec les états de Te (3s, 3p, 3d) sur la même échelle énergétique pour ces deux binaires. Pour le $ZnTe$, Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -7 et 6 eV calculés respectivement par la **LDA** et **GGA** illustrées sur La figure (IV.3), le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

De manière générale, on remarque que la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence :

- région inferieur dominée principalement par la contribution des états 4s de l'anion Zn et Te-5p.
- La seconde supérieure dominée par les états Zn-3p et Te-5p, des cations Te. Cette partie due au maximum de la bande de valence représentée par une bande trois fois dégénérée.

La figure (IV.3) représente les densités des états totales et partielles de $ZnTe$ calculées respectivement par la **LDA** et la **GGA**. La bande du gap direct est large grâce à l'interaction orbitale entre Zn-4s et le Te-5s.

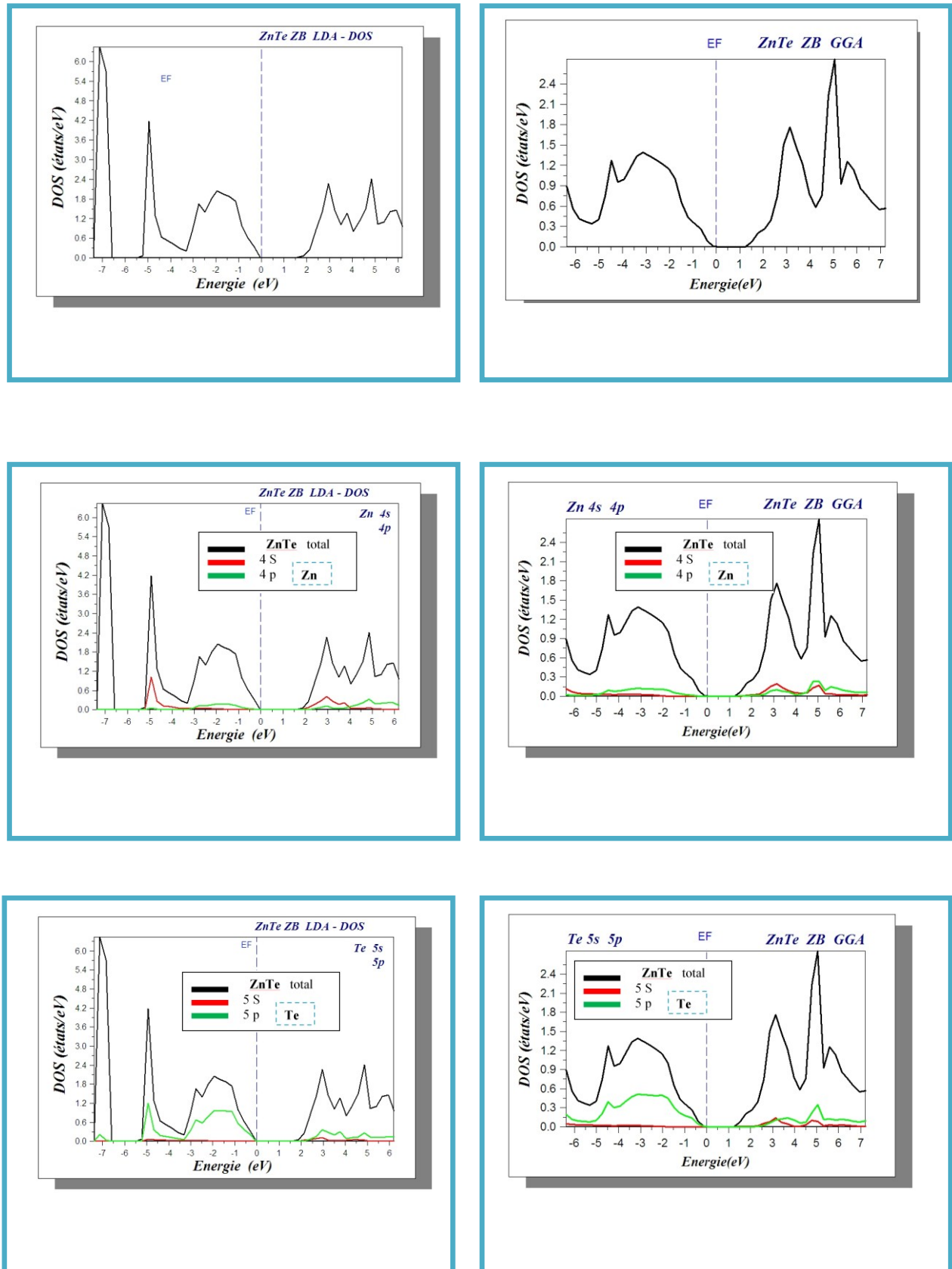


Figure (IV.3) : Densités totales et partielles de ZnTe.

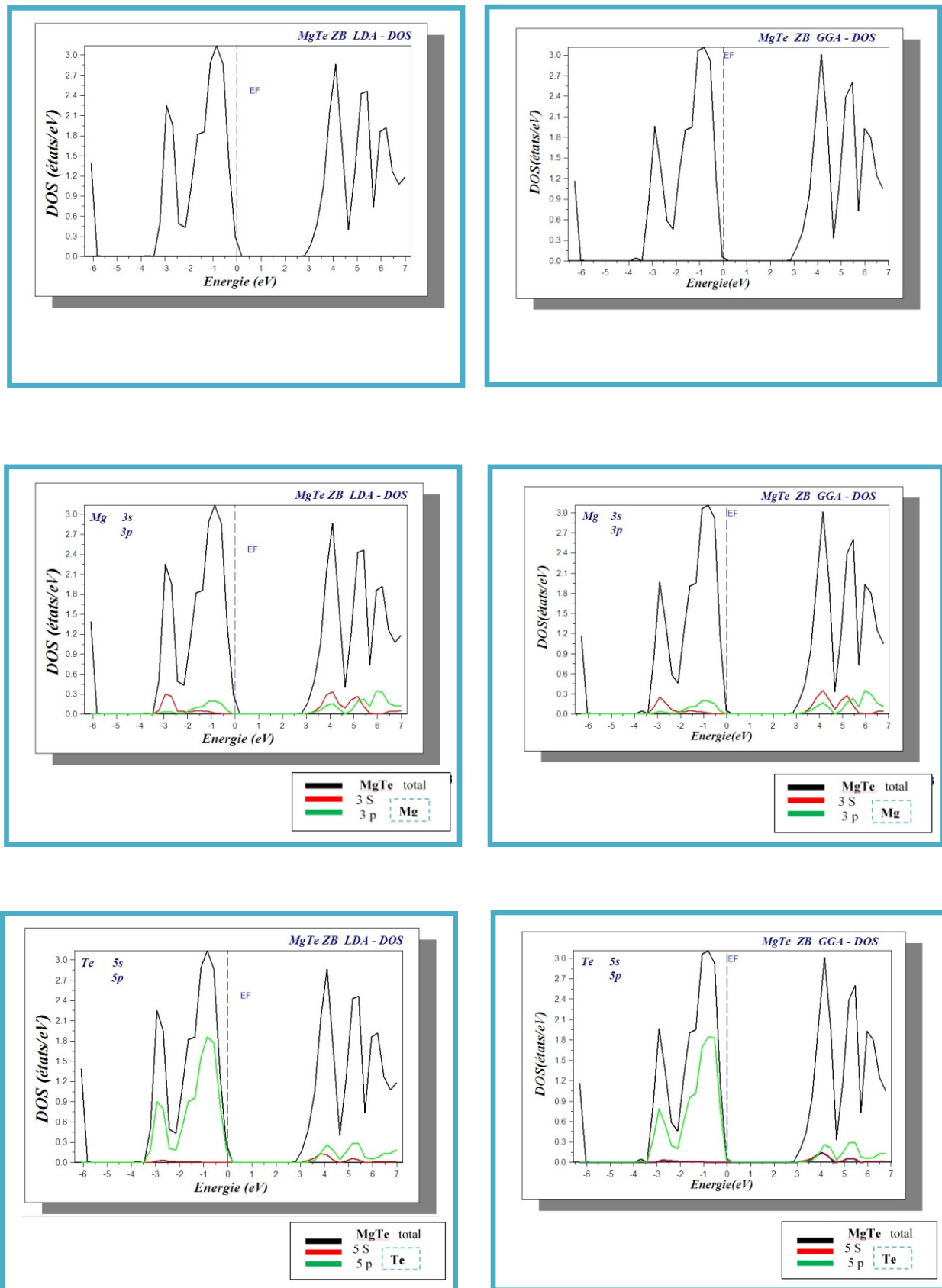


Figure (IV.4) : Densités totales et partielles de MgTe.

Pour **MgTe**, Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) projetées, entre -7 et 6 eV calculés respectivement par la LDA et GGA illustrées sur **La figure (IV.4)**, le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. De manière générale, on remarque que la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence :

- région inférieure dominée principalement par la contribution des états 3s de l'anion **Mg** et Te-5p.

- La seconde supérieure dominée par les états Mg-3p et Te-5p, des cations **Te**. Cette partie due au maximum de la bande de valence représentée par une bande trois fois dégénérée.

La figure (IV.4) représente les densités des états totales partielles de **MgTe** calculées respectivement par la LDA et la GGA qui sont utilisés pour analyser les états différents des orbitales. On remarque que la plus part des états d réside dans les sites de **Mg**, tandis que les états s viennent toujours de l'atome **Te**.

IV.4. La masse effective

La masse effective électronique est un paramètre important à connaître, pour étudier les différentes propriétés physiques, surtout dans les phénomènes de transport dans les solides. Cette dernière peut être obtenue directement de la structure de bande du matériau.

Dans ce paragraphe, nous présentons les masses effectives des électrons et des trous lourds et légers que nous avons calculées au point Γ au sommet de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction à l'aide de la méthode FP-LMTO des composés **ZnTe** et **MgTe**. Elles sont calculées à partir des courbes de la structure de bandes (**Figure (IV.1)** et **Figure (IV.2)**). Nous avons utilisé 1.5% de l'énergie autour du point Γ dans la première zone réduite de Brillouin dans les directions **X** et **L** en ajustant à l'aide de l'équation :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi\partial^2 E(k)}{h^2 \partial k^2} \quad (4.1)$$

Les résultats sont identiques pour les deux directions. Les valeurs des masses expérimentales sont déduites en général des propriétés excitoniques. Il n'est donc pas possible de les comparer à des valeurs calculées à partir d'une structure de bandes qui ne prend pas en compte le couplage spin-orbite. La comparaison ne peut donc porter que sur les valeurs théoriques obtenues par différentes méthodes. Le **Tableau (IV.5)** montre que les valeurs de nos masses effectives sont différentes à des valeurs obtenues par d'autres études théoriques. En ce qui concerne nos calculs effectués par une méthode ab-initio, la topologie des bandes d'énergie est très bien décrite. En conséquence, nous pensons que les résultats de nos calculs par la méthode FP-LMTO sont certainement plus proches de la réalité.

	m_e^*		m_{hh}^*		m_{lh}^*	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
ZnTe						
<i>Nos calculs</i>	0.136	0.180	0.543	1.570	0.051	0.177
<i>Autres calculs</i>	0.120[16] 0.139[17]		0.871[18] 0.799[19]		0.113[20]	
MgTe						
<i>Nos calculs</i>	0.069	0.098	0.786	0.796	0.060	0.085
<i>Autres calculs</i>	0.147[21] 0.230[22]					

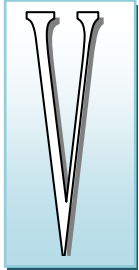
Tableau (IV.5) : La masse effective des électrons (m_e^*), trous lourds (m_{hh}^*), des trous légers (m_{lh}^*) des composés binaires ZnTe & MgTe.

References

- [1] I. Hernández-Calderón, "Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors", in *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*, Taylor and Francis New York, 113 –170 (2002).
- [2] Litz, M.Th., Watanabe, K., Korn, M., Röss, H., Lunz, U., Ossau, W., Waag, A., Landwehr, G., Walter, Th., Neubauer, B., Gerthsen, D., Schüssler, U.: *J. Cryst. Growth* 159 (1996) 54.
- [3] W.M. Yim, J.P. Dismukes, E.J. Stofko, R.J. Poff, *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1972) 501.
- [4] R.A. Pollak, L. Ley, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, J. Joannopoulos, D.J.Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1973) 1103; W.D. Grobman, D.E.Eastman, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 1508.
- [5] K.L Teo, Y.P Feng, M.F. Li, T.C Chang et J.B. Xia, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994)349. [34] X. Liu et J.K. Furdyna *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7754.
- [6] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto, *Japan. J. Appl. Phys.* 30
- [7] Z. Charifi, F. El Haj Hassan, H. Baaziz, Sh. Khosravizadeh, S.J. Hashemifar and H. Akbarzadeh, *J. Phys.: Condens Matter* 7 (2005) 7077.
- [8] H. Okuyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57 (1998)2257
- [9] Khenata R, Bouhemadou A, Sahnoun M, Reshak AliH, Baltache H, Rabah M. *Comput Mater Sci* 2006;38:29.
- [10] M.Z. Huang, W.Y. Ching, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 977.
- [11] M. Rabah *, D. Rached, N. Benkhattou, R. Khenata, H. Baltache, B. Soudini, M. Ameri, H. Abid *Computational Materials Science* 37 (2006) 603–606

- [12] R.A. Pollak, L. Ley, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, J. Joannopoulos, D.J.Chadi, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 29 (1973) 1103; W.D. Grobman, D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1508
- [13] D. Heciri, L. Beldi, S. Drablia, H. Meradji, N.E. Derradji, H. Belkhir, B.Bouhafs, Computational Materials Science 38 (2007) 609–617
- [14] A. Fleszar, W. Hanke, Phys. Rev. B 62 (2000) 2466.
- [15] W.M. Yim, J.P. Dismukes, E.J. Stofko, R.J. Poff, J. Phys. Chem. Solids 33(1972) 501.
- [16] L. L. Daemen and A. W. Overhauser, Pseudo-Coulomb potential in singlet superconductivity, Phys. Rev. B 38, 81 (1987).
- [17] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, FP-LAPW investigations of $Zn_{1-x}BexS$, $Zn_{1-x}BexSe$ and $Zn_{1-x}BexTe$ ternary alloys, phys. status solidi (b) 243, 1296 (2006).
- [18] K. L. Teo, Y. P. Feng, M. F. Li, T. C. Chang, J. B. Xia, Band structure of $Mg_{1-x}ZnxSySe_{1-y}$, Semicond. Sci. Technol. 9, 349 (1994).
- [19] X. Liu, J. K. Furdyna, Optical dispersion of ternary II–VI semiconductor alloys, J. Appl. Phys. 95, 7754 (2004).
- [20] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Quaternary alloy $Zn_{1-x}MgxSySe_{1-y}$, Phys. Rev. B 57, 2257 (1998).
- [21] H. W. Holscher, A. Nothe, C. Uihlein, Investigation of band masses and g values of ZnSe by two-photon magnetoabsorption, Phys. Rev. B 31, 2379 (1985).
- [22] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, Total energy calculations in the DFT on binary compounds, Int. J. Quantum Chem. 55, 339 (1995).

Chapitre



Etude des propriétés structurales, Électroniques
et optiques de l'alliage ZnMgTe

Chapitre V

*Etude des propriétés structurales,
Électroniques et optiques de
l'alliage*

$Zn_{1-x}Mg_xTe$

Introduction

Les semi-conducteurs à larges gaps font actuellement l'objet de beaucoup de recherches intéressantes à cause de leurs applications dans les nouveaux mécanismes des technologies électroniques et optoélectroniques. Parmi eux on trouve les composés **II-VI** tel que le composé **ZnTe**, qui a attiré l'attention de la plupart des chercheurs pour leur large gap direct **$E_g=2.3$ eV** à la température ambiante, faisant de lui un bon matériau dans les diodes lasers bleus et verts [1], ainsi que sa miscibilité complète avec les autres composés **II-VI** contenant le Mg tel que **MgTe**. Ce dernier fait l'objet actuellement de plusieurs études par le fait de son large gap **3.5 eV** ou **4.7 eV** S.G. Parker et Al [17] et de sa liaison covalente, ces deux propriétés font de lui un bon matériau dans les applications électroniques et optoélectroniques.

Néanmoins, la courte durée de vie de ces composés dans les applications technologiques reste un problème posé. Une des possibilités qui paraît prometteuse pour palier à ce problème est l'utilisation d'un mélange de ces deux composés. Récemment les investigations dans ce domaine ont montré que ce mélange a pu être et possédant la structure zinc-blende qui a permis de créer une nouvelle famille de semi-conducteurs à large gap **$Zn_{1-x}Mg_xTe$** dans la structure zinc-blende.

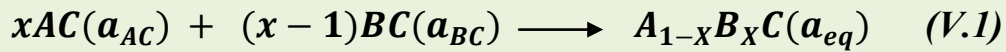
Beaucoup de travaux expérimentaux ont été effectués pour trouver les propriétés électroniques et optiques de ces composés binaires **ZnTe**, **MgTe** et l'alliage **$Zn_{1-x}Mg_xTe$** , tels que la photoluminescence à basse température, la réflectivité [2] et l'ellipsométrie spectroscopique [3], ainsi que des études théoriques comme le Pseudo potentiel ab-initia [4], et la méthode des ondes planes orthogonalités [5].

La variation de la stœchiométrie (x) dans l'alliage, fait apparaître de nouvelles propriétés intéressantes qui sont plus efficaces dans les applications optoélectroniques.

V.2. La Méthode de calcul

Les méthodes traditionnelles, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [10] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [11], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Pour étudier nos alliages, nous avons préféré suivre la méthode développée par Zunger et al. [6-9] qui rend bien compte des effets chimiques et des modifications structurales. Cette méthode consiste à considérer l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super-cellule cubique contenant huit atomes.

Dans le cas général,



Où, à l'équilibre, a_{AC} et a_{BC} sont les pas des réseaux des matériaux parents AC et BC, a_{eq} le paramètre du réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de BC comprimé. Le pas du réseau a de l'alliage devient une fonction de x

$$a(x) = a(A_{1-x}B_xC) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (V.2)$$

Et le coefficient général de désordre (bowing b) se présente sous la forme de la somme de trois composantes b_{VD} , b_{ce} et b_{SR} :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR}. \quad (V.3)$$

b_{VD} représente la déformation du volume (VD) de chaque composé (effet équivalent à une pression hydrostatique) :

$$b_{VD} = \frac{E_{AC}(a) - E_{AC}(a)}{1 - xx} + \frac{E_{BC}(a) - E_{BC}(a)}{xx} \quad (V.4)$$

b_{CE} l'échange de charge entre les deux composés AC et BC :

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)}$$

et b_{SR} la relaxation de la liaison structurale de l'alliage :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{aq})}{x(1-x)}$$

Tous les termes dans les équations (V.3)-(V.5) sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bandes. La résolution de ces équations exige la connaissance expérimentale du pas du réseau des composés AC et BC, ainsi que de la valeur de $a(x)$ calculée à partir de la relation (V.2), ce qui équivalent à l'application de la loi de Vegard [12] pour $x=0.5$.

Dans le cas de Bernard et Zunger [7] considèrent un alliage du type $A_{1-x}B_xC$ à une concentration unique $x=1/2$.

V.3. Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$,

V.4. Etudes structurales

De la même manière nous avons employé la méthode FP-LMTO pour étudier l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$. Ces calculs ont été effectués dans les approximations (LDA) & (GGA), avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le tableau (V.1) contient les paramètres de ce calcul :

L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff), les nombres d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère MT (RMT).

x	PW		$E_{cut} \text{ total (Ry)}$		$RMT \text{ (a.u)}$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
0.25	33400	65266	111.522	165.538	Zn 2.37	2.367
					Mg 2.37	2.367
					Te 2.78	2.779
0.50	33400	65266	113.815	175.505	Zn 2.34	2.346
					Mg 2.34	2.346
					Te 2.75	.754
0.75	33400	65266	116.180	239.217	Zn 2.32	1.978
					Mg 2.32	1.978
					Te 2.72	2.418

Tableau (V.1) : Paramètres constitutifs de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$, utilisés dans nos calculs par la méthode FP-LMTO.

La Figure (V.1) illustre la super-cellule cubique à huit atomes utilisée pour les concentrations $x=0.25, 0.5$ et 0.75 de $Zn_{1-x}Mg_xTe$. Dans cette cellule, il existe plusieurs arrangements atomiques possibles pour l'alliage à 50 %.

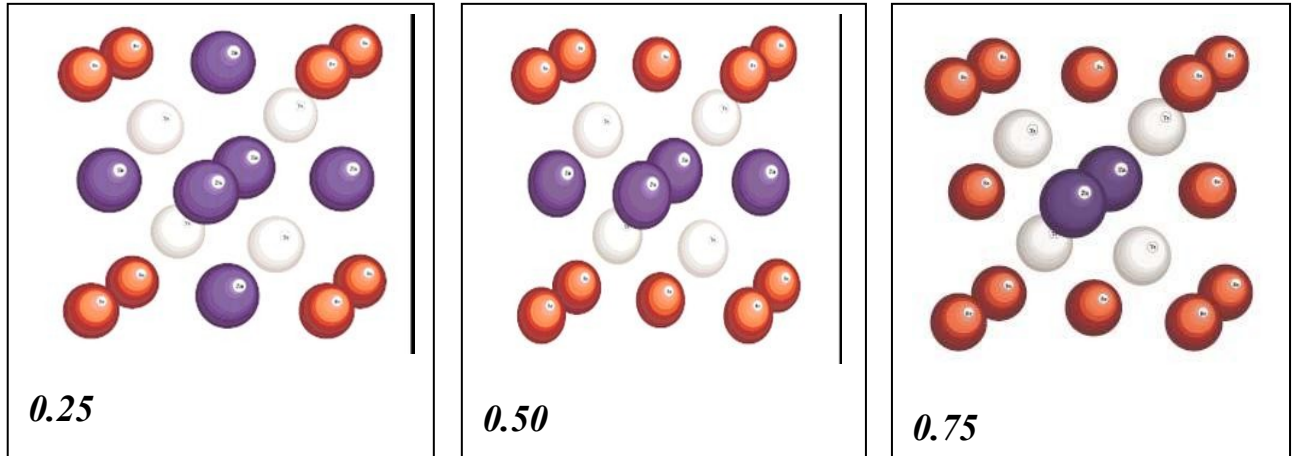


Figure (V.1) : Super-cellule cubique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$.

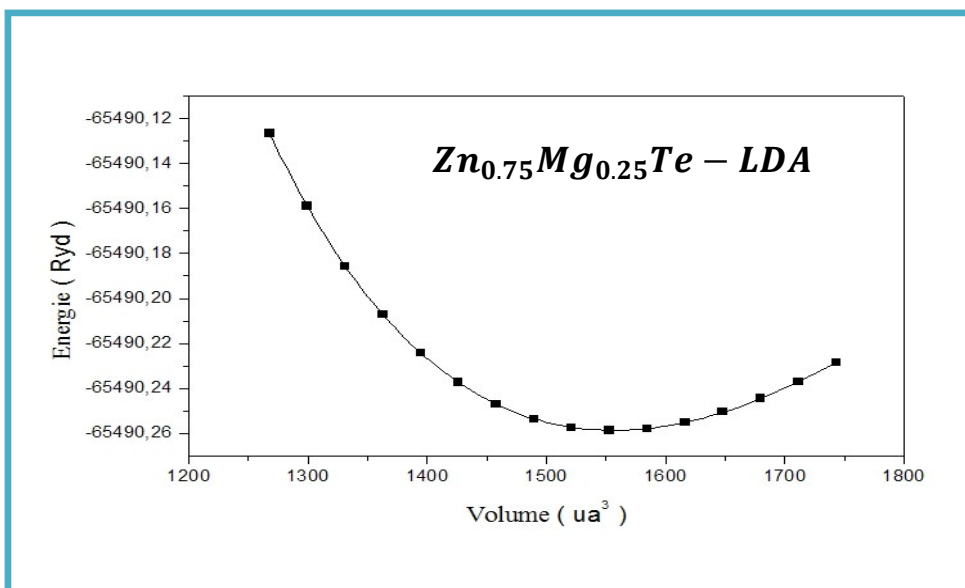
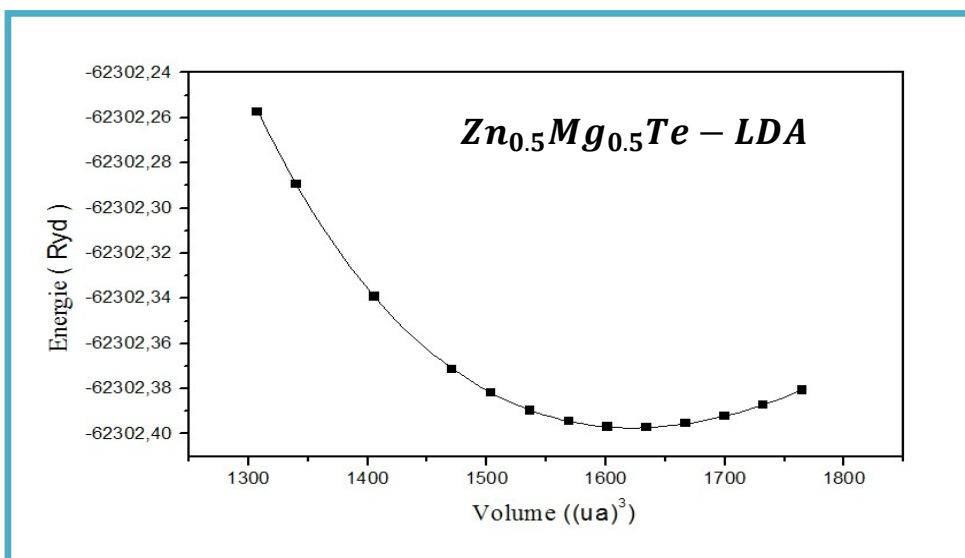
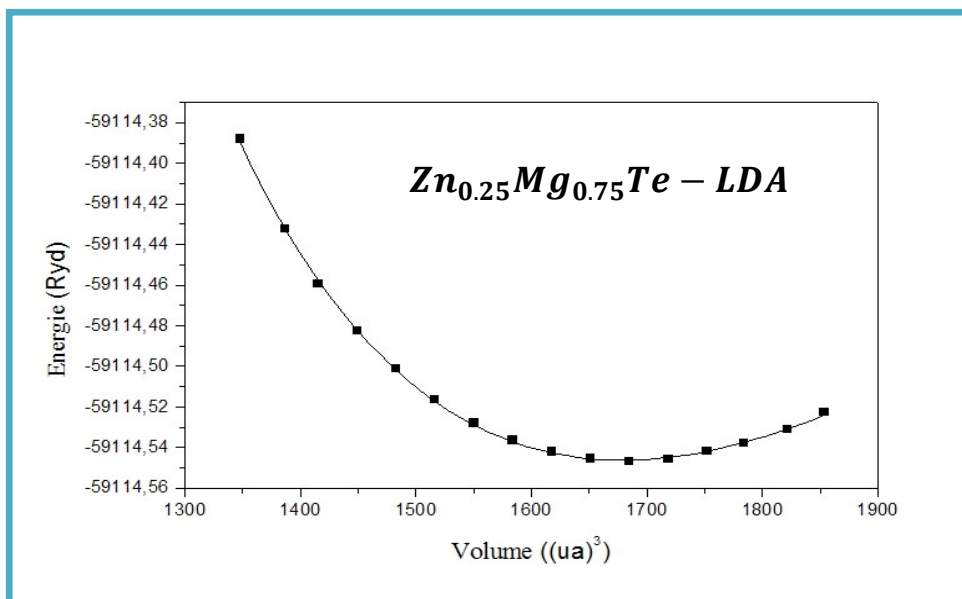
Les figures (V.2) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le $Zn_{1-x}Mg_xTe$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 par les approximations (LDA) & (GGA). Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [13] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 .

Les résultats sont donnés dans le tableau (V.2) et comparés avec des résultats expérimentaux et avec des calculs ab-initio. La valeur du paramètre du réseau pour la concentration $x=0.5$ de la l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ est de 6.248 \AA , pour le module de rigidité de l'ordre 45.94 GPa et une dérivée de 4.1982 . pour la GGA le paramètre du réseau est de 6.519 \AA , pour le module de rigidité de l'ordre 37.40 GPa et une dérivée de 4.1982 .

	Paramètre du réseau a (Å)				Module de compressibilité B (GPa)			
	Nos calculus		exp.	theo.	Nos calculus.		exp.	theo.
x	LDA	GGA			LDA	GGA		
0	6.405	6.708	6.089 ^a	6.074 ^d	43.52	33.70	50.5 ^e	47.7 ^f
0.25	6.336	6.612			43.22	35.09		
0.5	6.248	6.519			45.94	37.40		
0.75	6.143	6.394			48.96	40.79		
1	6.027	6.259	6.103 ^b	6.074 ^c 6.282 ^d	53.22	44.35		

^aRef. [18], ^bRef. [32], ^cRef. [24], ^dRef. [25], ^eRef. [26], ^fRef. [27].

Tableau (V.2) : Propriétés statiques du $Zn_{1-x}Mg_xTe$: Paramètre du réseau a_0 , module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 .



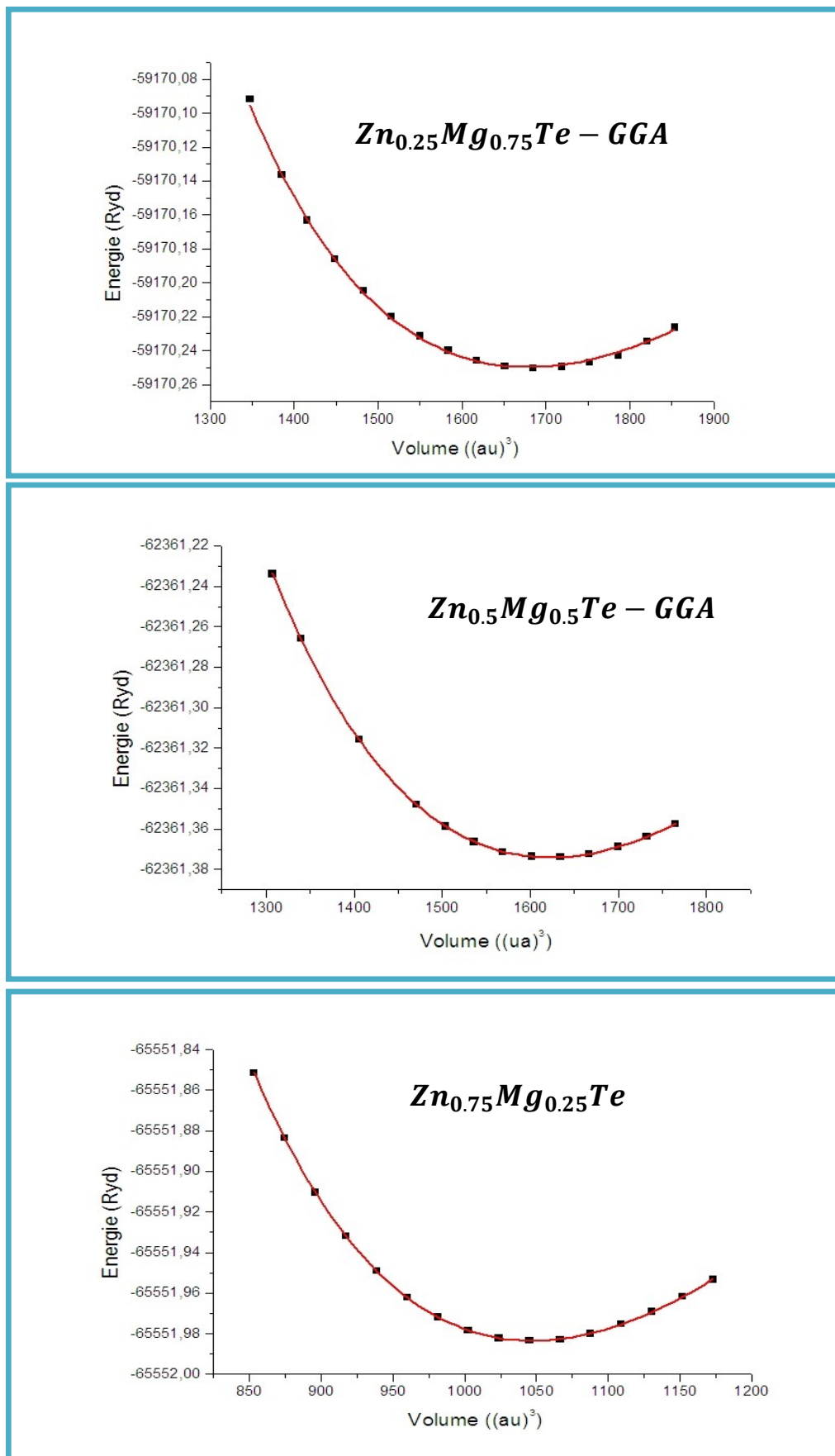


Figure (V.2) : Variation de l'énergie totale du $Zn_{1-x}Mg_xTe$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans les approximations LDA et GGA.

V.5. Propriétés électroniques

Nous avons tracé la structure de bandes à l'équilibre et à un paramètre de réseau moyen $a(x)$ {Figures (V.3), (V.4), (V.5), (V.6), (V.7) et (V.8)} et ceci pour déterminer l'origine du bowing optique de $Zn_{1-x}Mg_xTe$. Les résultats montrent que l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ possède un gap direct avec un minimum de la bande de conduction au point Γ pour les trois concentrations $x=0.25, 0.50$ et 0.75 . Les gaps calculés pour $Zn_{1-x}Mg_xTe$ en phase zinc blende à l'équilibre sont de 1,56 eV, 1.61 eV et 1.72 eV respectivement pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Tableau V.3).

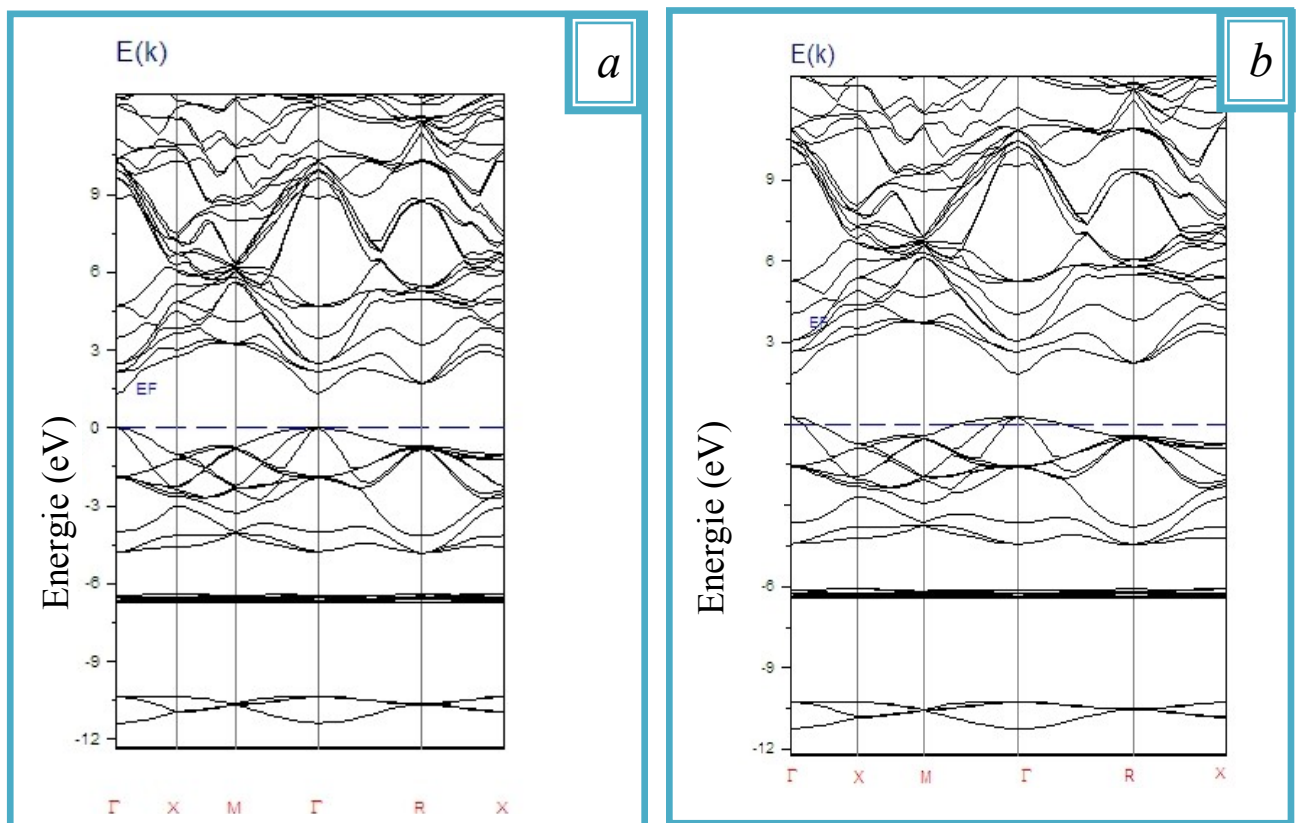


Figure (V.3) : Structure de bandes du $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la LDA.

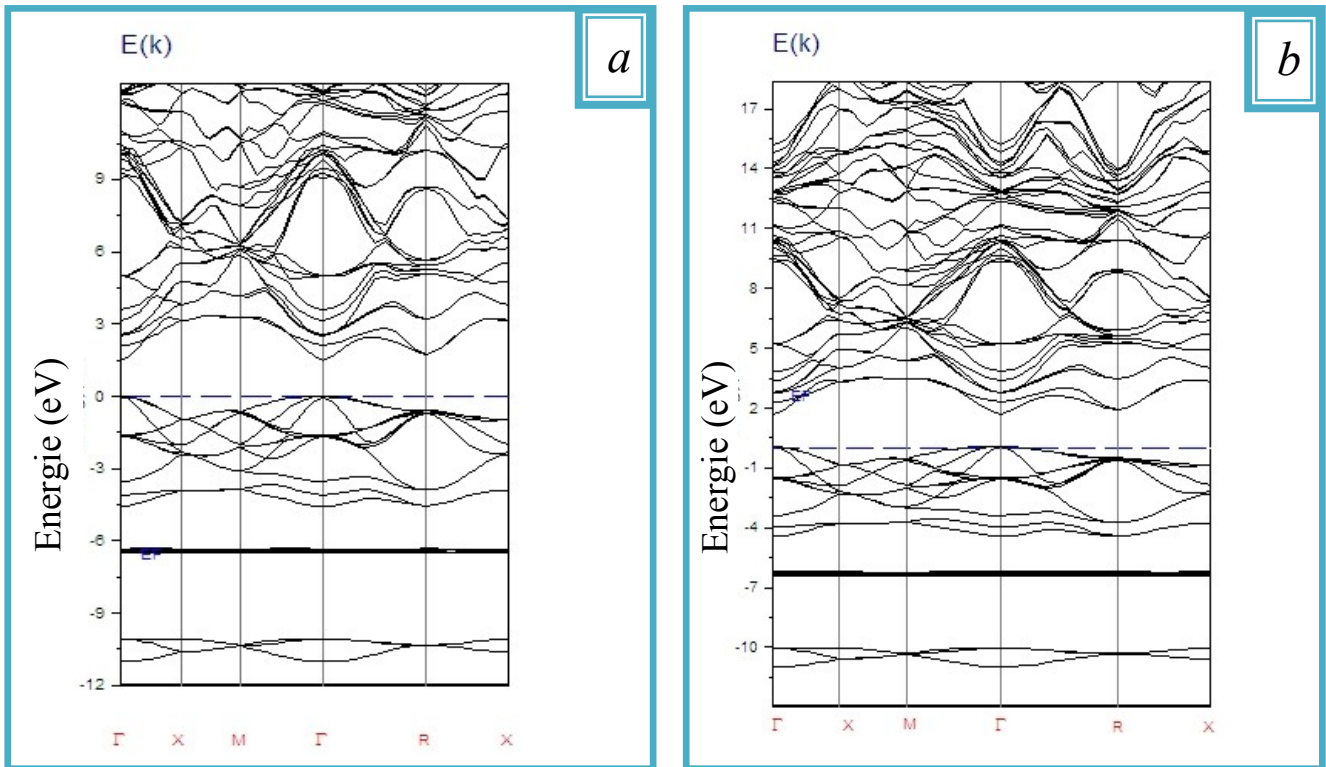


Figure (V.4) : Structure de bandes du Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te (Zinc blende) : (a) Au pas de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la LDA.

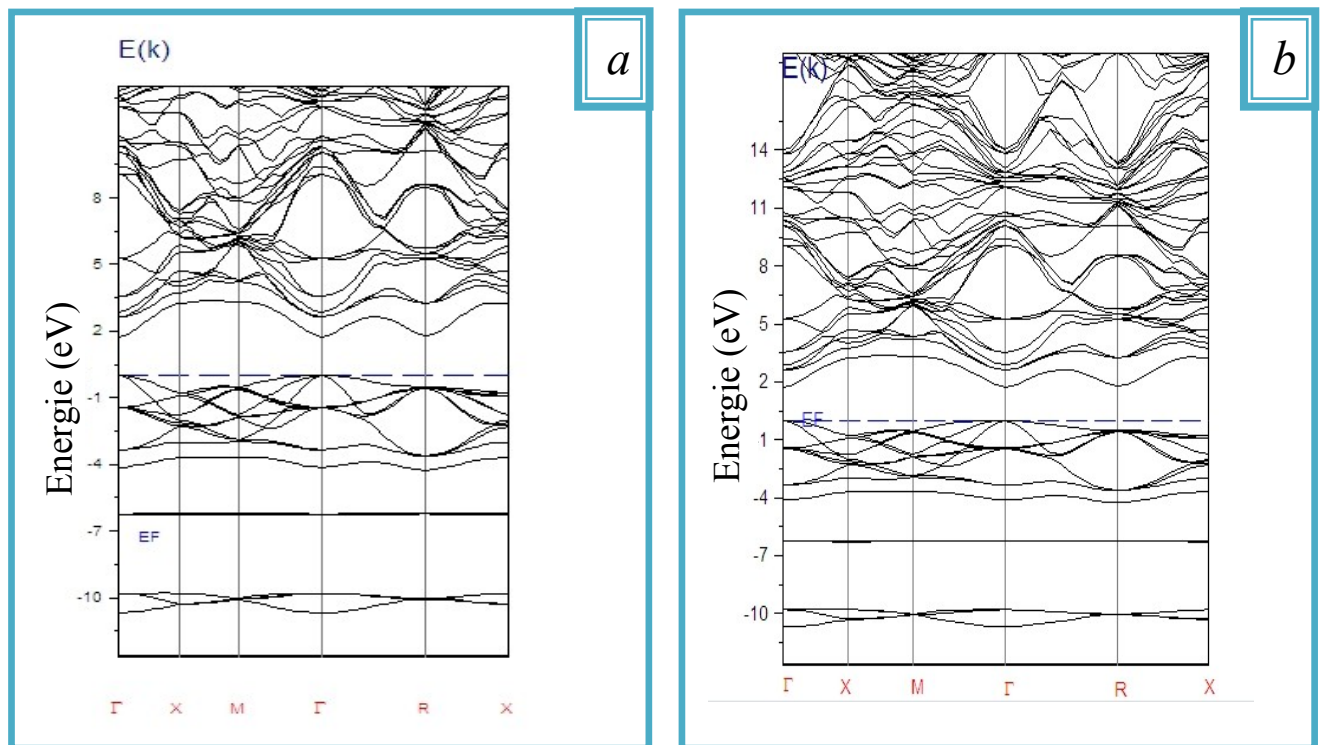


Figure (V.5) : Structure de bandes du Zn_{0.25}Mg_{0.75}Te (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la LDA.

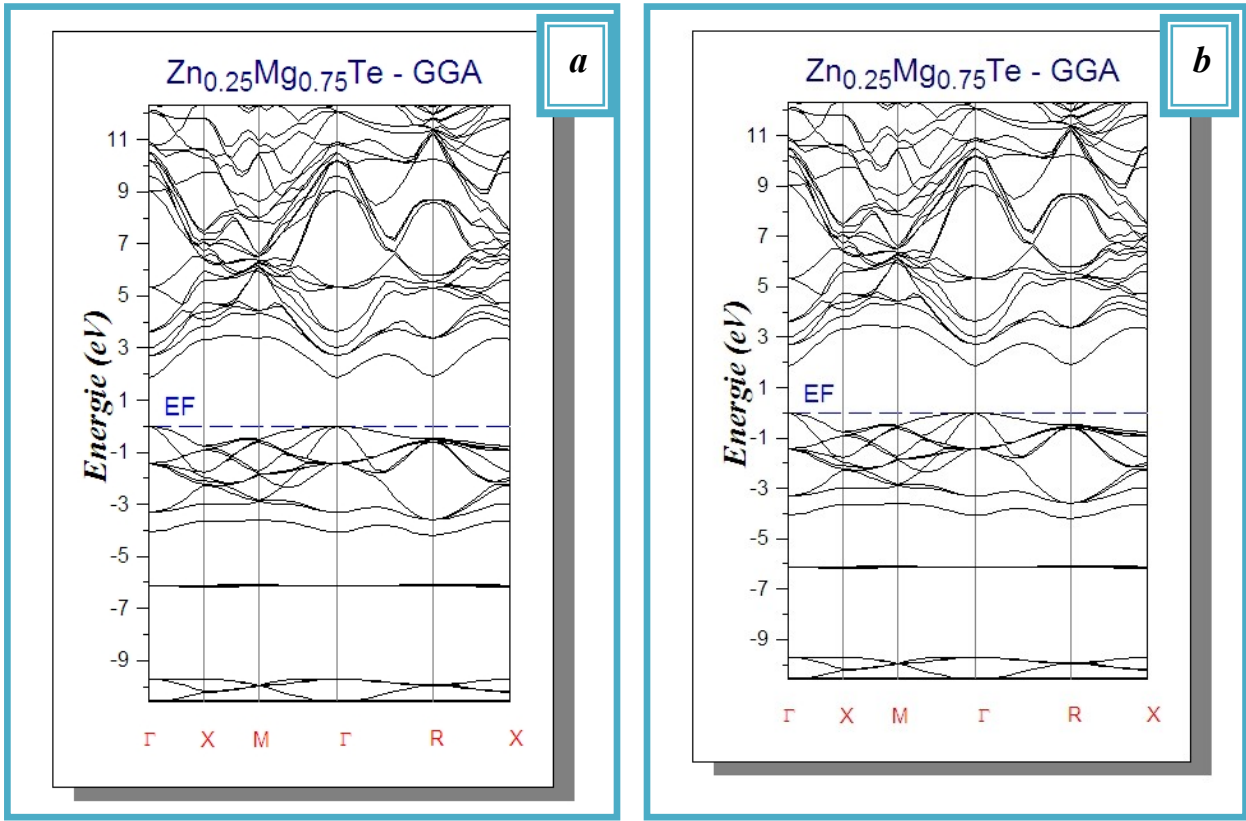


Figure (V.6) : Structure de bandes du Zn_{0.25}Mg_{0.75}Te (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la GGA.

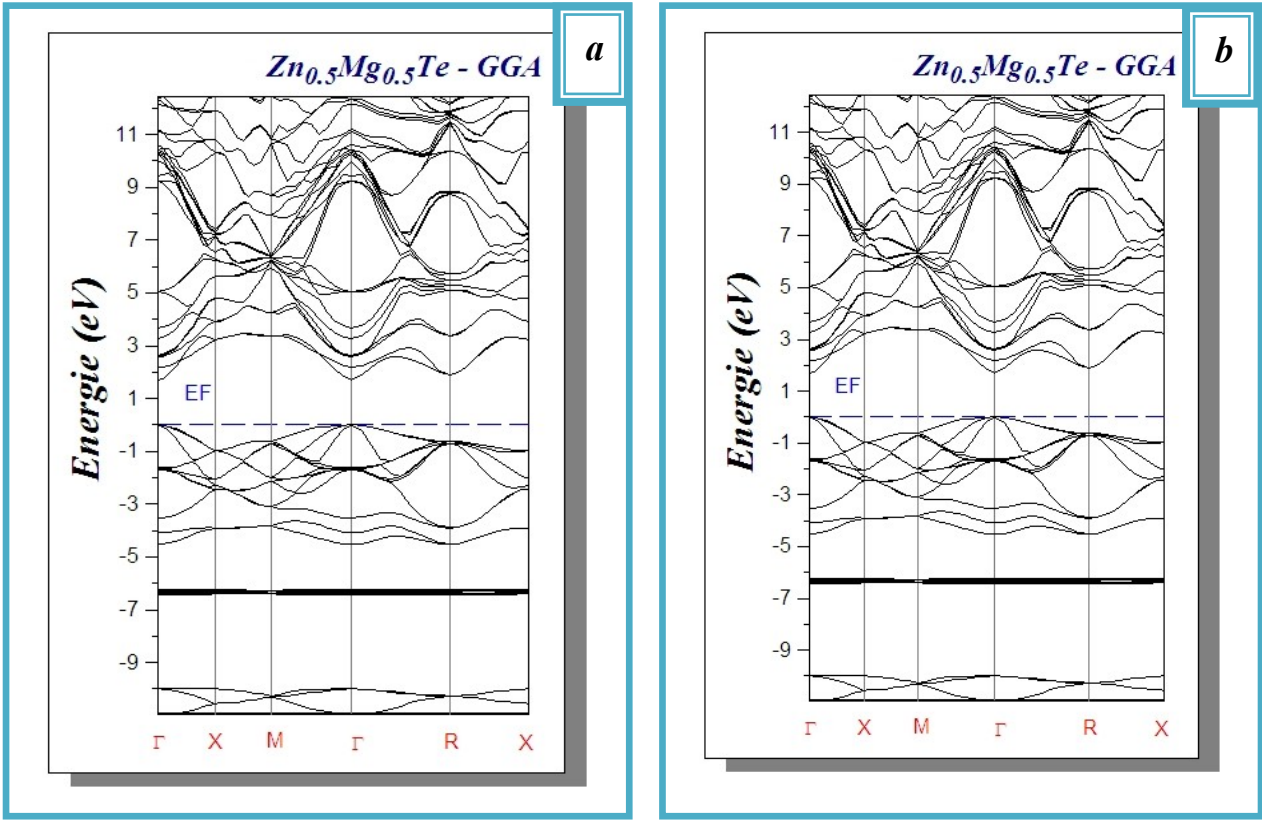


Figure (V.7) : Structure de bandes du Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la GGA.

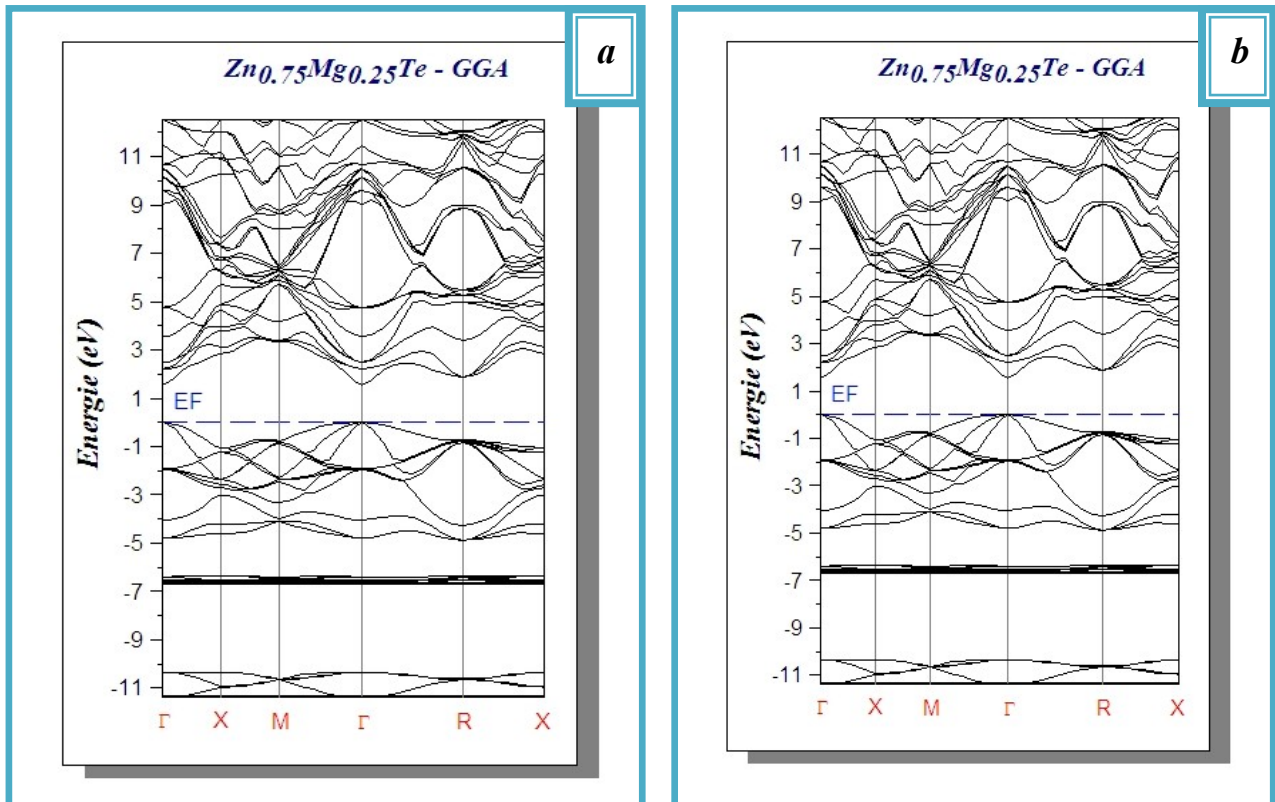


Figure (V.8) : Structure de bandes du $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ (Zinc blende) : (a) Au paramètre de réseau moyen $a=a(x)$, (b) A l'équilibre pour la GGA.

<i>x</i>	<i>E_g</i> (eV)			<i>n</i>	ϵ_{∞}	
	<i>Nos calculus</i>		<i>exp.</i>			<i>Theo.</i>
	<i>LDA</i>	<i>GGA</i>				
<i>0</i>	1.30	1.011	1.28 ⁿ 2.39 ^o	2.10 ^p	3.42 ^q 3.24 ^r 2.98 ^s 3.06 ^t	11.69 ^q 10.49 ^r 8.88 ^s
<i>0.25</i>	1.38	1.252			3.27 ^q 3.08 ^r 2.72 ^s	10.69 ^q 9.48 ^r 7.39 ^s
<i>0.50</i>	1.59	1.455			3.24 ^q 2.97 ^r 2.80 ^s	10.49 ^q 8.82 ^r 7.84 ^s
<i>0.75</i>	1.92	1.686			3.00 ^q 2.85 ^r 2.72 ^s	9.00 ^q 8.12 ^r 7.39 ^s
<i>1</i>	2.38	2.292	1.13 ⁿ 3.67 ^o	3.01 ^p	2.62 ^q 2.59 ^r 2.54 ^s 2.8 ^t	6.86 ^q 6.70 ^r 6.45 ^s

ⁿRef. [28], ^oRef. [29], ^pRef. [30], ^qRef. [21], ^rRef. [22], ^sRef. [23], ^tRef. [31] exp

Tableau (V.3) : Energie du gap du l'alliage Zn1-xMgxTe (Zinc blende) en fonction du concentration. E_G^F (eV) : énergie du gap direct, E_G^x (eV) : énergie du gap indirect).

La figure (V-9) représente l'énergie du gap en fonction de la concentration x (Mg) dans les deux approximations (LDA) et (GGA), elle nous montre clairement que l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Mg_xTe$ est à gap direct pour la concentration de Mg allant de 0 à 1.

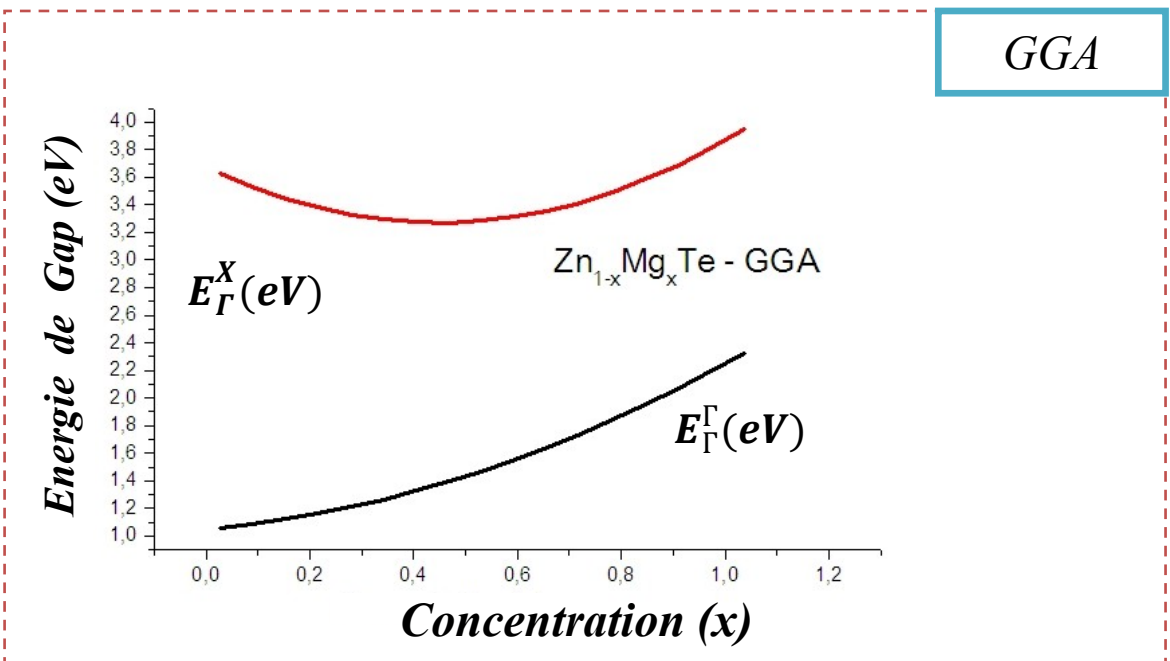
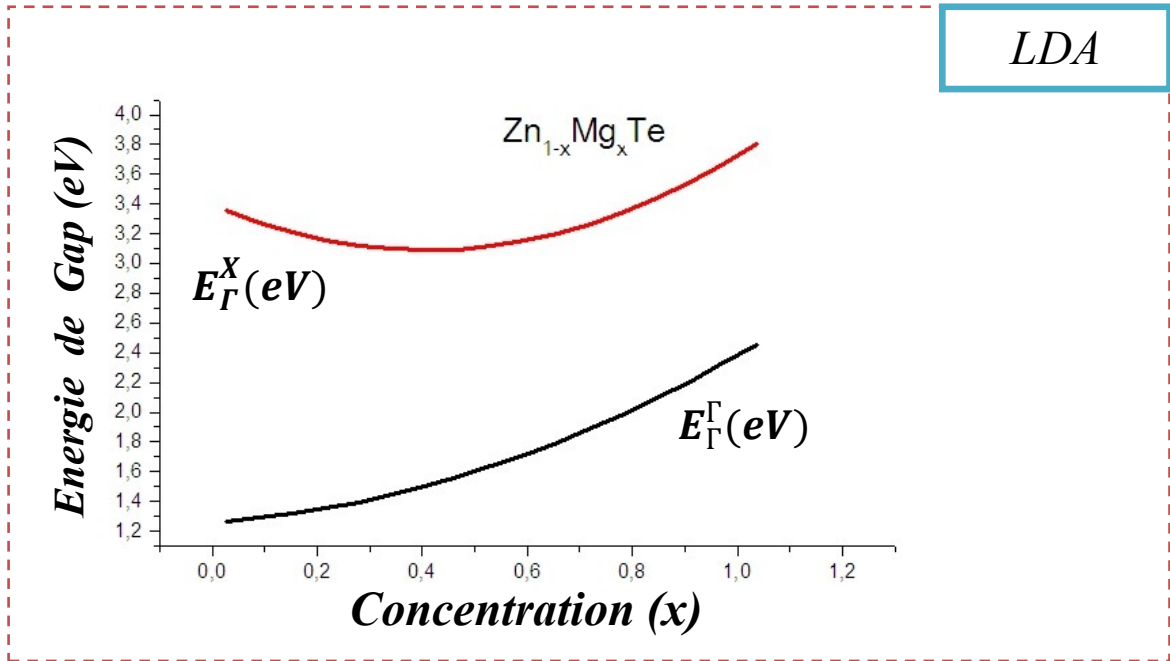


Figure (V.9) : Energie du gap direct et indirect du $Zn_{1-x}Mg_xTe$ (Zinc blende) en fonction de la concentration x dans la LDA & GGA

Le bowing total est obtenu à partir de l'équation (IV.3). Les résultats sont donnés dans le tableau (V.4) pour les approximations (LDA) & (GGA). On remarque que : Pour les trois cas de concentrations la contribution de l'échange de charge est plus importante que la contribution de la déformation volumique. La relaxation structurales (SR) reste faible pour les trois cas de concentrations du moment où les paramètres de maille des deux composés sont voisins. Nous remarquons, en outre, que nos résultats sont comparables à ceux de Baaziz [14].

x		Nos calculs.		Theo.	
		LDA	GGA		
0.25	b_{VD}	0.078	0.13		
	b_{CE}	-0.257	-0.34		
	b_{SR}	0.891	0.65		
	b	0.712	0.44		
0.5	b_{VD}	0.363	-0.12		
	b_{CE}	0.694	0.65		
	b_{SR}	-0.156	0.04		
	b	0.901	0.80	0.69 ^a	0.67 ^b
0.75	b_{VD}	-0.313	-0.16		
	b_{CE}	3.084	0.85		
	b_{SR}	-1.743	-0.63		
	b	1.028	0.97		

^aRef. [19], ^bRef. [20].

Tableau (V.4): Décomposition du bowing optique des gaps direct de Zn_{1-x}Mg_xTe x=0,25, 0,50 et 0.75) : Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR).

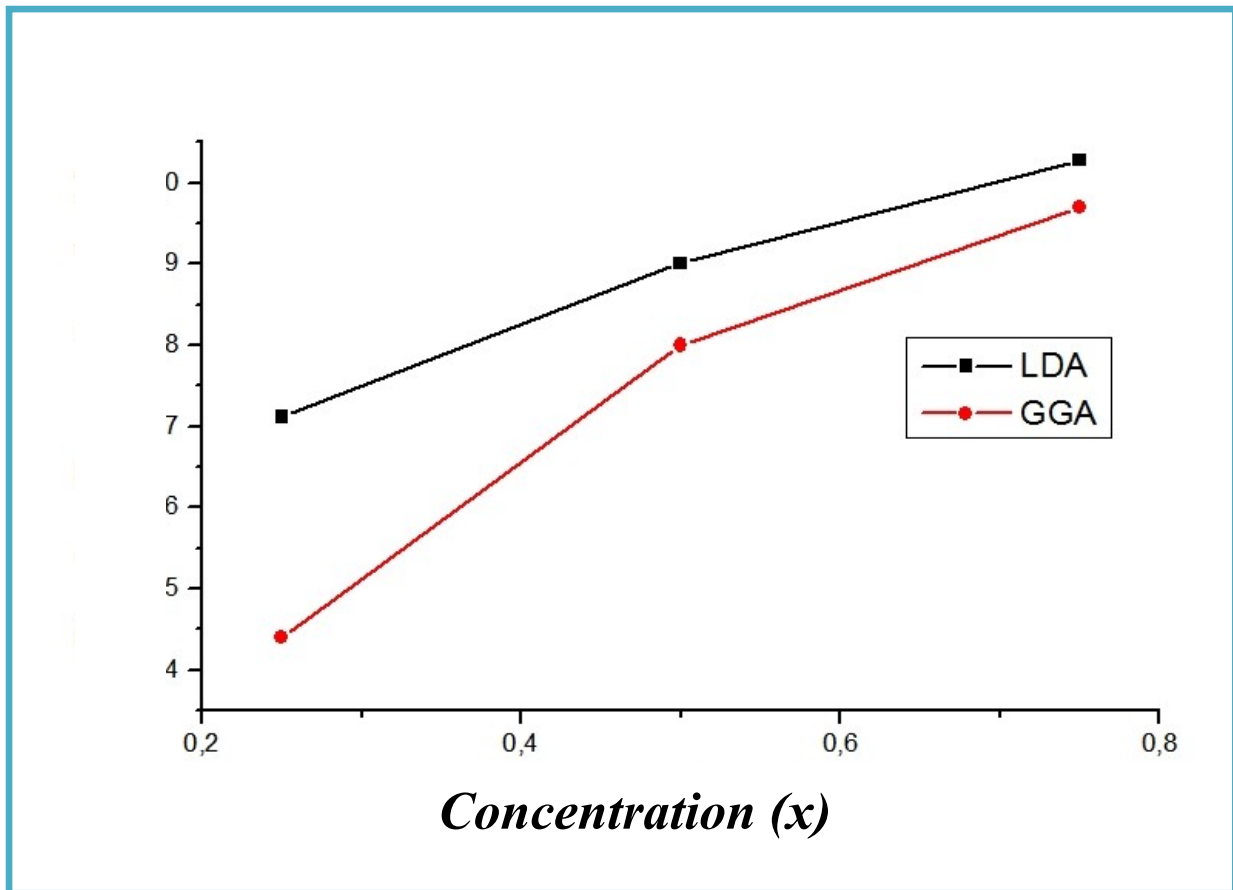


Figure (V.10): variation du paramètre de courbure en fonction de la concentration de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ dans la LDA & GGA

D'après la figure (V.10) on remarque que le paramètre de courbure varie jusqu'à la concentration $x=0.5$ au-delà de $x=0.5$ le paramètre de courbure augmente plus rapidement pour la LDA et le paramètre de courbure augmente plus rapidement pour la GGA ce qui vérifie l'évaluation des paramètres de constantes de gap selon la concentration x .

V.6. La Masse effective

Dans ce paragraphe, nous présentons les masses effectives des électrons et des trous que nous avons calculées au point Γ au sommet de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction à l'aide de la méthode FP-LMTO des ternaires $Zn_{1-x}Mg_xTe$

Elles sont calculées à partir des courbes de la structure de bandes (Figure (V.3), (V.4) (V.5) V.6), (V.7) et (V.8) à l'équilibre. Nous avons utilisé 1.5% de l'énergie autour du point Γ dans la première zone réduite de Brillouin dans les directions X et L en ajustant à l'aide de l'équation

$$E = \hbar^2 K^2 / 2m_e$$

Les résultats sont identiques pour les deux directions. Nos calculs sont donnés dans le tableau (V.5).

x	m_e^*		m_{hh}^*				m_{lh}^*	
	Nos calculs.		Theo.		Nos calculs.		Theo.	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
0	0.069	0.098	0.147 [27]	0.23 [33]	0.786	0.796	0.06	0.085
0.25	0.085	0.128			0.687	0.811	0.085	0.117
0.5	0.121	0.163			0.822	0.959	0.078	0.146

Tableau (V.5) : Masses effectives des électrons (m_e^*), trous lourds (m_{hh}^*), des trous légers (m_{lh}^*) pour différentes concentrations $x=0.25, 0.50$ et 0.75 du ternaire $Zn_{1-x}Mg_xTe$

Les figures (V.11), (V.12) et (V.13) montre la variation de la masses effectives des électrons et des trous légers et lourds en fonction de la concentration (x) pour l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ par les approximations LDA et GGA, nous remarquons clairement que la divergence de certain valeurs est évident en particulier pour les masses effectives des électrons cela due à la topologie de la structure de bande qui a été très bien décrite par la méthode FP-LMTO.

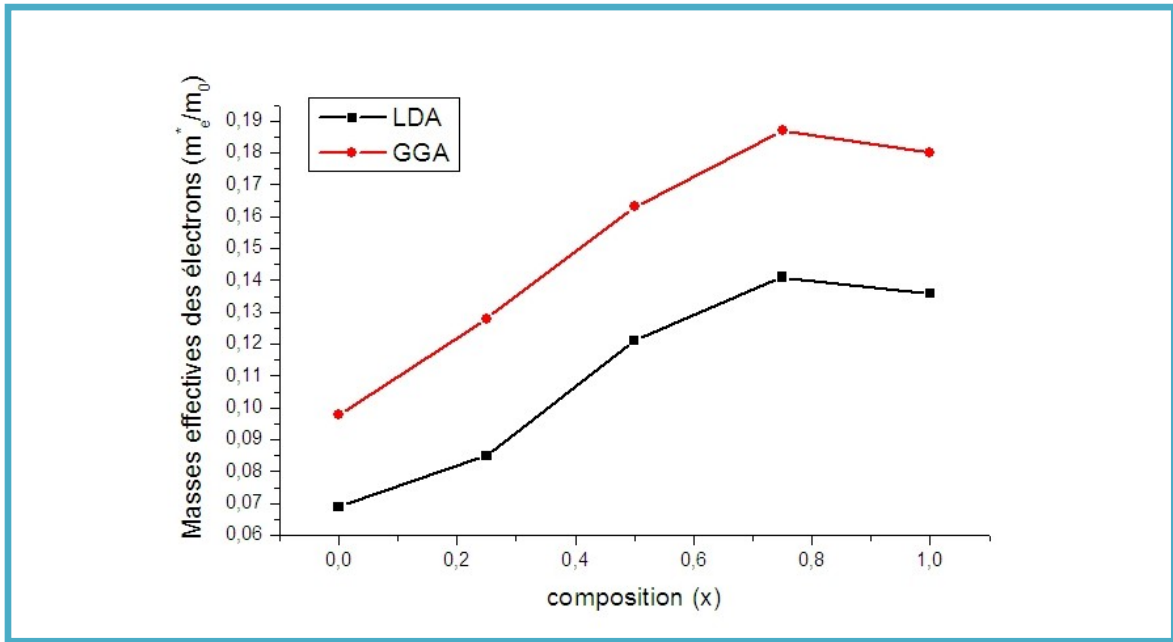


Figure (V.11) : la variation de la masse effective des électrons m_e^* , en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ par les approximations LDA et GGA.

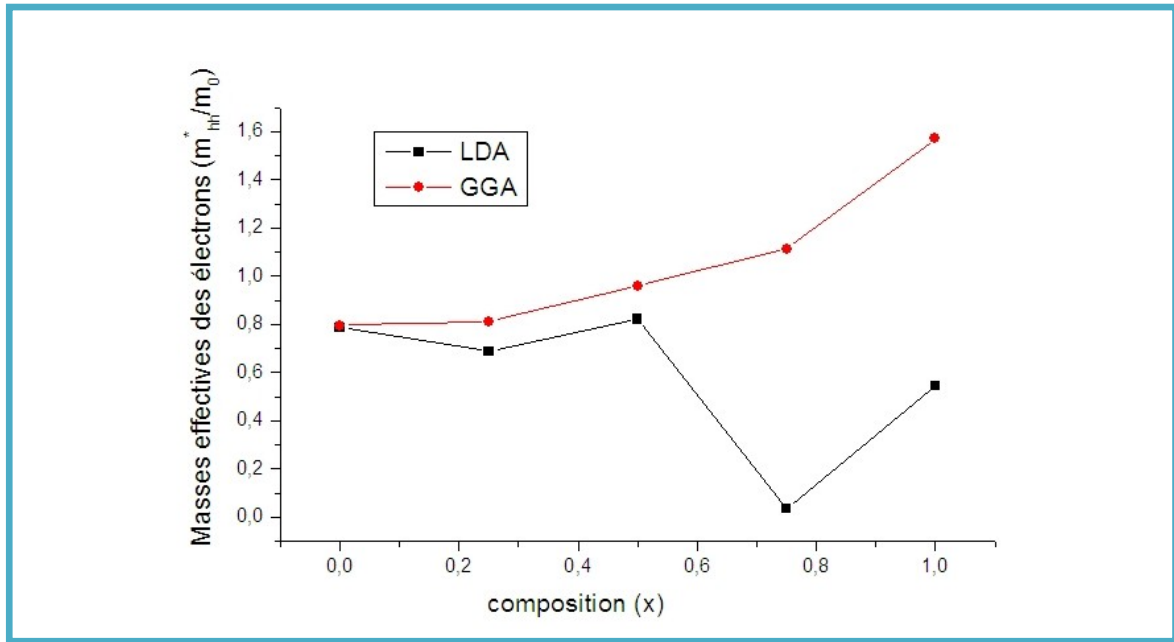


Figure (V.12) : la variation de la masse effective des trous lourds m_{hh}^* , en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ par les approximations LDA & GGA.

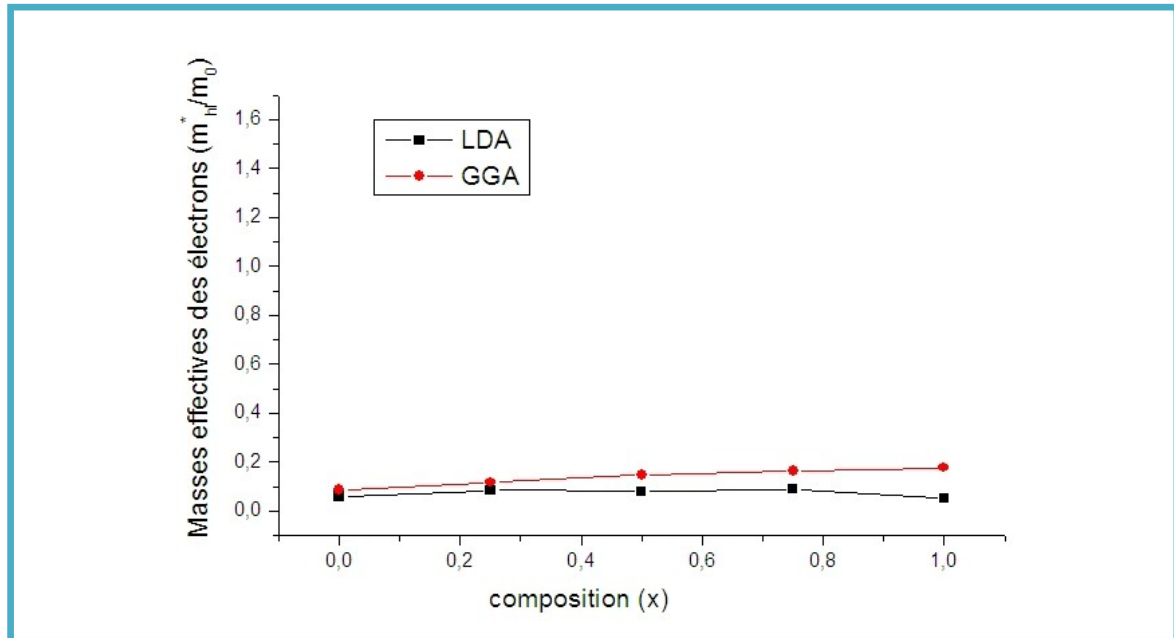


Figure (V.13) : la variation de la masse effective des trous légers m_{lh}^* , en fonction de la concentration (x) de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ par les approximations LDA & GGA.

V.7. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide décrivent l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. Nous avons étudié et déterminé dans cette section les propriétés optiques des composés binaires **MgTe** et **ZnTe** pour la compréhension de la nature de ces composés et pour donner une idée claire de ses applications dans des dispositifs optoélectroniques.

La fonction diélectrique complexe relie linéairement le champ électrique $\mathbf{E}(\omega)$ au déplacement $\mathbf{D}(\omega)$ par l'équation :

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (\text{V-1})$$

La constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ est une fonction complexe dans le cas d'un champ dynamique [38,39]. Cette fonction est la somme de deux composantes : $\epsilon_1(\omega)$ composante ou partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ composante ou partie imaginaire telle que :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{V-2})$$

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est reliée à la polarisation, et la partie imaginaire dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. Les deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique peuvent être obtenues à partir des relations de *Kramers-Kronig* [40,41] :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega_{12})} d\omega' \quad (\text{V-3})$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega_{12})} d\omega' \quad (\text{V-4})$$

Où ω est la fréquence légère et P la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

Parmi les propriétés optiques qui décrivent l'interaction de la lumière avec le milieu, on trouve l'indice de réfraction complexe. La connaissance de l'indice de réfraction des semi-conducteurs est importante dans la conception et l'analyse des lasers à hétéro-structure et autres dispositifs semi-conducteurs de guidage **d'ondes** [42]. Cette quantité peut être obtenue à partir de la connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, et ces dernières peuvent être écrites en fonction de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k comme suivant :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (V-5)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (V-6)$$

Où l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation $k(\omega)$ peuvent être donnés par les deux relations suivantes [43,44] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (V-7)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (V-8)$$

A basse fréquence ($\omega=0$) et à partir de la relation (V-7), nous obtenons la relation suivante:

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \quad (V-8)$$

Les résultats de calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie allant de 0 à 25 eV pour ces composés binaires sont illustrés dans la figure (V-14). L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les quatre composés, et les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspond aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 2.17, 1.05 eV pour **MgTe**, **ZnTe**, respectivement.

L'origine de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, alors les valeurs des points critiques correspondent la transition (Γ_V-X_C) pour **MgTe** et la transition ($\Gamma_V-\Gamma_C$) pour **ZnTe**. Ainsi, nous remarquons à côté du pic fondamental les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés 5.03, 4.44 eV. Ces pics caractérisent les transitions (L_V-L_C).

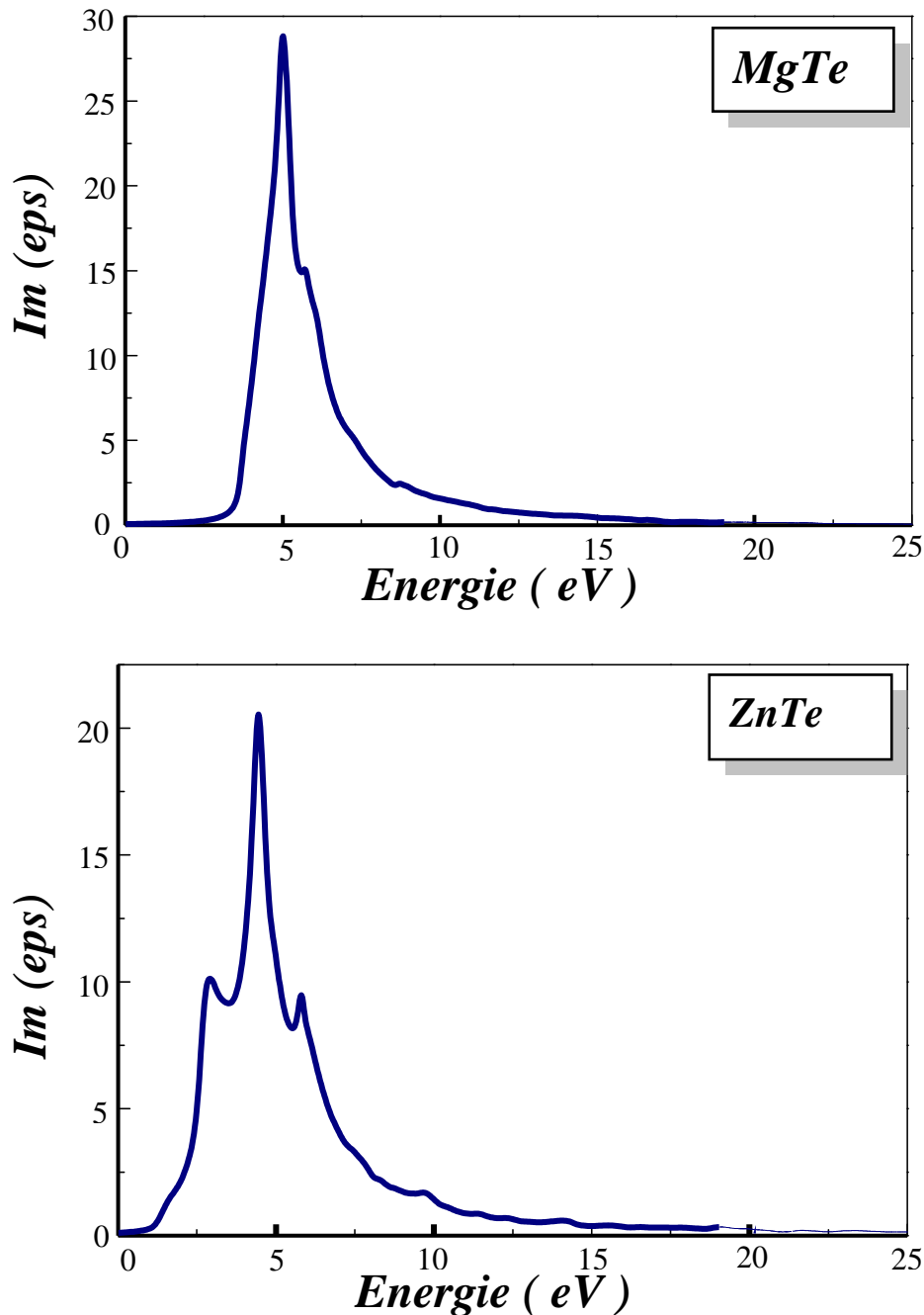


Figure (V -14): Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés MgTe et ZnTe.

Figure (V -15): montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés **MgTe** et **ZnTe**. Le passage à zéro des quatre spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\epsilon_1(0)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes : 5.11(**MgTe**) et 4.52(**ZnTe**), où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

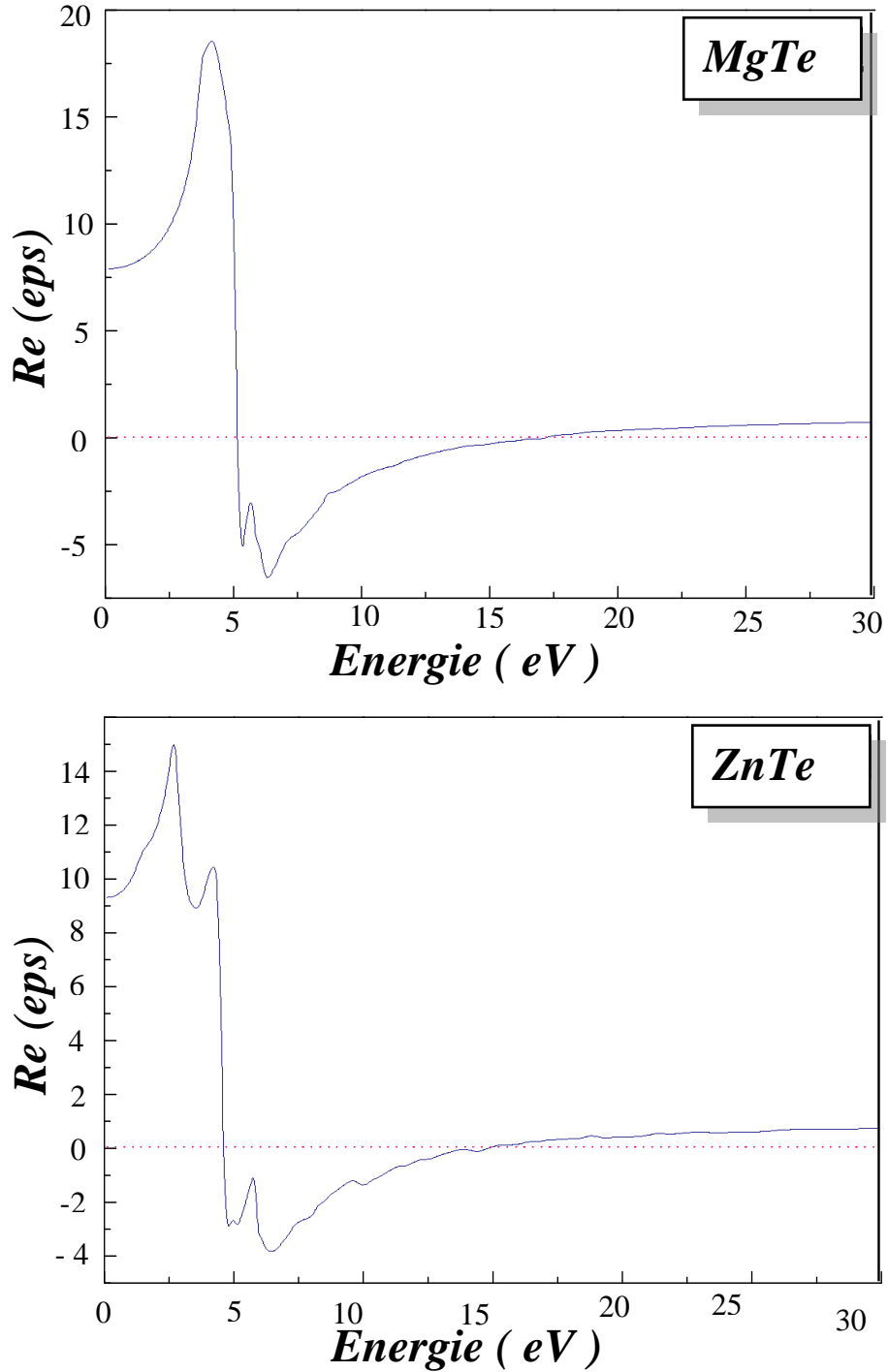


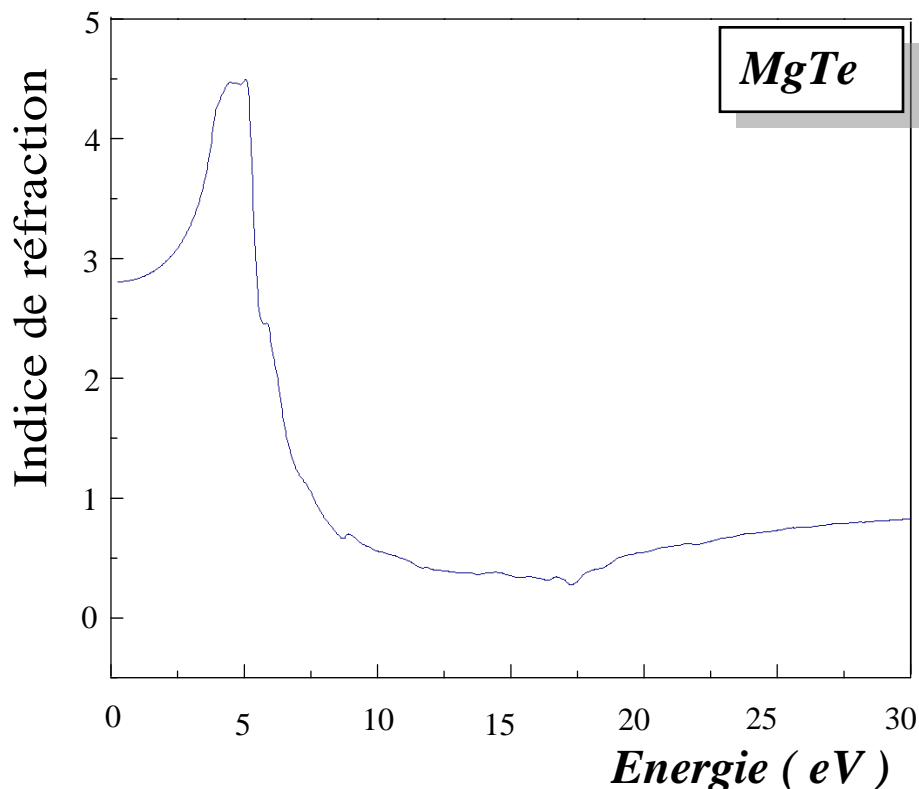
Figure (V -15): Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie

D'après les résultats calculés de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous avons déterminé la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ qui est une quantité plus importante et donnée par la limite inférieure de l'énergie de $\epsilon(\omega)$. Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction statique $n(0)$ obtenues pour les composés MgTe et ZnTe sont regroupés dans le tableau (V -6). La comparaison avec les données théoriques disponibles dans la littérature a été également faite. On remarque que les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques.

	Nos calculs GGA $\epsilon_1(0)$	Autres calculs	Nos calculs GGA $n(0)$	Autres calculs
MgTe	6,9	6.86 ^a , 6.7 ^d , 6.45 ^c	2,8	2.62 ^a , 2.59 ^d , 2.54 ^c
ZnTe	9,34	9.02 ^h , 9.5 ^e , 7.49 ⁱ	3,05	2.69 ^m

^a[21], ^c[23], ^d[22], ^e[45], ^h[46], ⁱ[47], ^m[48]

Tableau (V -6) : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés MgTe et ZnTe.



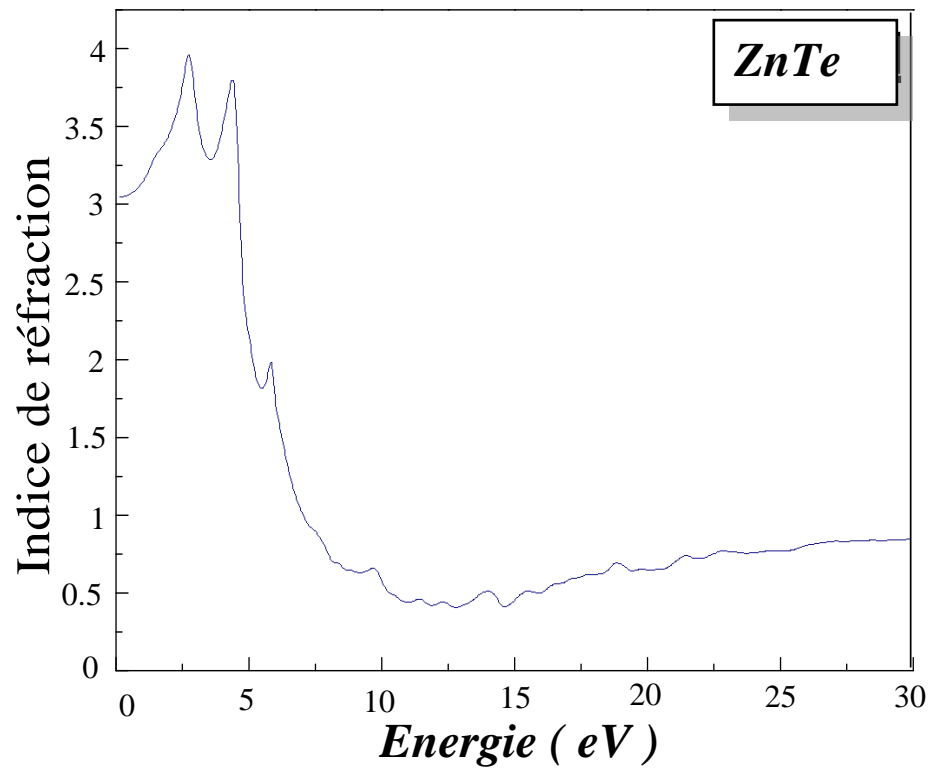


Figure (V -16): Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés MgTe et ZnTe.

References

- [1] Th. Litz, H. J. Luganer, F. Fischer, U. Zehnder, U. Lunz, Th. Gerhard, H. Röss, A. Waag, G. Landwehr, *Mater. Sci. Eng.*, B 43 (1997) 83.
- [2] C. Chauvet, E. Tournié, J. P. Faurie, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 5332.
- [3] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. CoMgt, W. Richter, M. Cardona, V. Wagener, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10071.
- [4] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, 72 (1994) 534.
- [5] D. J. Stukel, *Phys. Rev. B*, 2 (1970) 1852.
- [6] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 31, 2561 (1985).
- [7] J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 34, 5992 (1986).
- [8] S-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Murnaghan and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42, 9622 (1990).
- [9] S-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 43, 1662 (1991).
- [10] R.H. Parmenter, *Phys. Rev.* 97, 587 (1955).
- [11] S. Krishnamurthy, A. Sher and A.B. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 55, 320 (1985).
- [12] J.C. Wooley, « *Compound Semiconductors* » edited by R.K. Willardson and H.L. Goering (Reinhold, New York, 1962), p.3.
- [13] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [14] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh. *phys. stat. sol. (b)*, 1–10 (2006).
- [15] Holscher HW, Nothe A, Uihlein C. *Phys Rev B* 1985; 31:2379.
- [16] S-B. Che, I. Nomura, W. Shonozaki, A. Kikuchi, K. Shimomura, and K. Kishino, *J. Cryst. Growth* 214, 321 (2000)

- [17] S.G. Parker, A.R. Reinberg, J.E. Pinnell and W.C. Holton, *J. Electrochem. Soc.* 118, 979 (1971)
- [18] T. A Asano, K. Funato, F. Nakamura, A. Ishibashi, *J. Cryst. Growth* 156, 373 (1995).
- [19] B. Freytag, *J. Phys. Condens. Matter* 6, 9875 (1994).
- [20] R. W. G. Wychoff, *Crystal Structures*, 2nd edition, Vol. 1, Wiley, New York (1963)
- [21] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, *physica status solidi (b)* 93, k155 (1979).
- [22] P. J. L. Herve, L. K. J. Vandamme, *Journal of Applied Physics* 77, 5476 (1995).
- [23] D. K. Ghosh, L. K. Samanta, G. C. Bhar, *Infrared Physics* 24, 43 (1984).
- [24] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, *Phys. Rev. B* 68, 195208 (2003).
- [25] L. Ley, A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowolczy, D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 9, 600 (1974).
- [26] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, R. Pandey, *Phys. Rev. B* 68, 195208 (2003).
- [27] H. W. Holscher, A. Nothe, C. Uihlein, *Phys. Rev. B* 31, 2379 (1985).
- [28] K. Watanabe, M. Litz, M. Korn, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr, U. Schussler, *J. Appl. Phys.* 81, 451 (1997).
- [29] D. Rönnow, M. Cardona, L. F. Lastras-Martínez, *Phys. Rev. B* 59, 5581 (1999).
- [30] M. J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, A. K. Ramdas, S. Miotkowska, *Solid State Commun.* 112, 329 (1999).
- [31] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan, E. Van Stryland, *Handbook of Optics: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*, 3rd edition, Vol. 4. McGraw-Hill, USA (2009).
- [32] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57, 2257 (1998).
- [33] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, *Int. J. Quantum Chem.* 55, 339 (1995).

- [34] L. L. Daemen and A. W. Overhauser, *Phys. Rev. B* 38, 81 (1987).
- [35] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *phys. status solidi (b)* 243, 1296 (2006).
- [36] K. L. Teo, Y. P. Feng, M. F. Li, T. C. Chang, J. B. Xia, *Semicond. Sci. Technol.* 9, 349 (1994).
- [37] Okuyama H, Kishita Y and Ishibashi A 1998 *Phys. Rev. B* 57 2257
- [38] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104, (1956) 1760.
- [39] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, (1926) 547.
- [40] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [41] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [42] A.Pourghazi, M. Dadsetani, *Physica B* 370 (2005) 35.
- [43] S. M. Hosseini. *Physica B* 403 (2008) 1907.
- [44] D. Lee, A.M. Johnson, J.E. Zucker, C.A. Burrus, R.D. Feldman, R.F. Austin, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 4 (1992) 949.
- [45] Ali Hussain Reshak, Sushil Auluck, *Phys. B* 388 (2007) 34.
- [46] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah. *Computational Materials Science* 38 (2006) 29–38.
- [47] S. Zerroug, A. Gueddim, M. Ajmal Khan, N. Bouarissa. *Superlattices and Microstructures* 53 (2013) 155–162.
- [48] A.E. Merada, M.B. Kanouna, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag. *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 333–339.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Après avoir établi tout un chapitre pour les résultats obtenus, on va donner l'intérêt et l'originalité de notre travail par cette conclusion. Notre travail a été divisé en quatre sections, on a pu présenter la méthode (FP-LMTO) par les deux approximations LDA et GGA nouvellement développée avec les propriétés suivantes : Le potentiel est traité sans aucune forme d'approximation, basé sur le type muffin-tin avec une géométrie des sphères atomiques non chevauchées et une région interstitielle. Les résultats peuvent être améliorés en augmentant les paramètres de convergence. Les forces sont en tant que dérivés de l'énergie totale. L'utilisation des fonctions lissées de Hankel qui jouent le rôle des fonctions enveloppes, ces fonctions sont analytiques dans toutes les parties de l'espace et égalent les fonctions de Hankel standard pour des grands rayons. La fonction de Hankel considérée d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de cette fonction doit être remplacé à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. La méthode est utilisée pour étudier les changements d'énergie liés aux perturbations des atomes autour de leurs sites d'équilibre.

En résumé, et en premier lieu, nous avons étudié les propriétés des binaires ZnTe et MgTe ce qui nous montre que ces composés cristallisent dans la structure zinc blende. Nous avons aussi étudié la stabilité des phases NaCl (B₁) et NiAs (B₈) sous l'effet de la haute pression. Nos résultats confirment la stabilité des composés binaires ZnTe et MgTe cristallisent dans ses deux structures.

Pour les propriétés structurales, on a pu à travers l'énergie totale, déterminer le paramètre d'équilibre, le module de compressibilité et la première dérivée de ce module. Ces résultats trouvés sont comparés à ceux des matériaux massifs et restent comme indications aux futurs calculs.

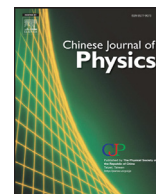
Pour ce qui est de l'étude électronique, le calcul de structure de bandes a été révélateur dans la mesure où on a pu monter la sous-estimation du gap d'énergie des méthodes ab-initio comparés aux méthodes empiriques.

Pour ces binaires, les propriétés structurales calculées sont en bon accord avec les calculs théoriques mais sous-estimées et surestimées par rapport aux résultats expérimentaux, à cause de l'utilisation de la LDA et la GGA respectivement. Les calculs des structures de bandes de ZnTe donnent un gap direct suivant $\Gamma-\Gamma$, à l'exception du MgTe qui présente un gap indirect suivant $\Gamma-X$; les énergies du gap obtenues sont aussi sous-estimées à cause de la LDA et la GGA.

En commençant par les propriétés structurales, nous avons calculé pour notre alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$, le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée première B' pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) et cela dans la structure cubique Zinc Blende suivant la loi de Vegard, on a trouvé une variation presque linéaire du paramètre du réseau avec la concentration ce qui montre l'importance de l'ordre dans ces alliages. L'étude des structures de bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ présente un gap direct au point Γ pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$).

Nous avons étudié ensuite le comportement du bowing chimique de notre alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ pour les trois concentrations ($x=0.25$, $x=0.5$ et $x=0.75$) en utilisant la technique de Zunger. On a constaté que la contribution chimique (transfert de charge) est plus importante que les effets de la structure et de la déformation volumique pour cet alliage ($Zn_{1-x}Mg_xTe$) dans le cas de la concentration x au voisinage de 0.75.

L'originalité de notre étude sur les propriétés structurales et électroniques de l'alliage ZnMgTe nous a mené à prévoir l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la technologie, dont le premier est plus souhaitable pour le transport que pour l'optique et le deuxième est très promettant pour l'optoélectronique. Certes la méthode (FP-LMTO) dans l'approximation de la densité locale sous estime les gaps d'énergie et les paramètres d'équilibre, mais reste une méthode très efficace pour le calcul des énergies totales.



First-principles calculations to investigate the structural, electronic and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ternary alloys



A. Belhachemi^a, H. Abid^a, Y. Al-Douri^{b,*}, M. Sehil^a, A. Bouhemadou^c, M. Ameri^d

^a Applied Materials Laboratory, Research Center (ex-CFTE), University Djilali Liabes of Sidi-Bel-Abbes, Sidi-Bel-Abbès, 22000, Algeria

^b Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, Sidi-Bel-Abbès, 22000, Algeria

^c Laboratory for Developing New Materials and Their Characterization, University of Setif 1, 19000 Setif, Algeria

^d Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Avancés (LPCMA), Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès, 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 November 2016

Accepted 11 February 2017

Available online 27 March 2017

Keywords:

Optical properties

FP-LMTO

Ternary alloy

Bowing parameter

ABSTRACT

First-principles calculations based on the full potential muffin-tin orbitals method (FP-LMTO) within the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) used to study the structural, electronic and optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ternary alloy are presented. The lattice parameter, bulk modulus, energy gap, refractive index, optical dielectric constant and effective masses for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ternary alloy with compositions $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ are investigated. The refractive index and optical dielectric constant using specific models are verified. Our calculated results are in good agreement with the available theoretical and experimental data.

© 2017 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

II–VI Semiconductors have been studied for three decades for their uses in different types of detectors. Moreover, they attracted much interest for basic research in various fields. Let us quote, for example, the study of diluted magnetic semiconductors (D.M.S.) with alloys containing manganese [1], the emission of simple photons [2], or the polariton condensation in microcavities containing CdTe [3], or the Aharonov–Bohm effect [4], and solar cells applications. Also, the recently developed quantum infrared emission in CdTe/CdSe for biomedical applications [5]. Mg – based II – IV semiconductors have drawn attention for their use in optoelectronic devices [6,7]. Among the ternary alloys, MgZnTe has a wide band gap between 2.26 to 3.06 eV and a zinc – blende structure. This material can be employed to manufacture optoelectronics and is a good candidate for light-emitting diodes (LED) with green and blue emission [8–13].

Nishio et al. [14] have carried out post-annealing treatment in nitrogen gas flow for a p – doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ layer grown under Te – rich or Te – poor conditions by metalorganic vapor phase epitaxy. The electrical and photoluminescence properties of the p – doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ layers are altered by the annealing treatment. The post-annealing is very effective in obtaining p – type conductive $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ for the layer grown under the Te – poor condition. They have characterized the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ layer by a high compensation ratio and the donor-acceptor pair luminescence for the layer grown under a Te – rich condition. Similar tendencies are also found in p – doped ZnTe layers. The same group [15] has clarified the electrical properties of p – doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ as a function of the measurement temperature. The activation energy of

* Corresponding author.

E-mail address: yaldouri@yahoo.com (Y. Al-Douri).

Table 1

The plane wave number PW , cutoff energy (in Ry) and the muffin-tin radius (RMT) (in a.u.) used in the calculation for binary $ZnTe$ and $MgTe$ and their ternary alloy $Zn_{1-x}Mg_xTe$ in the zinc blende (ZB) structure.

X	PW		E _{cut} total (Ry)		RMT (a.u)		
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	
0	5064	12,050	78.6943	138.974	Mg	2.394	2.402
					Te	2.810	2.819
0.25	33,400	65,266	111.522	165.538	Zn	2.37	2.367
					Mg	2.37	2.367
					Te	2.78	2.779
					Zn	2.34	2.346
0.50	33,400	65,266	113.815	175.505	Mg	2.34	2.346
					Te	2.75	2.754
0.75	33,400	65,266	116.180	239.217	Zn	2.32	1.978
					Mg	2.32	1.978
1	5064	12,050	78.009	131.967	Te	2.72	2.418
					Zn	2.27	2.049
					Te	2.67	2.405

p – acceptor, donor and the acceptor concentrations of p – doped $Zn_{1-x}Mg_xTe$ crystals were derived from a carrier concentration analysis. The activation energy becomes higher with increasing Mg content, in agreement with the photoluminescence properties. The mobility at low temperature tends to decrease with an increase in the Mg content. A strong emission band originating from the interband transition appears clearly at room temperature in p – doped $Zn_{1-x}Mg_xTe$ with Mg concentration, though broad luminescence is found for $x = 0.11$ in the wavelength region from 650 to 720 nm. Agekyan et al. [16] have studied the effect of the excitation level on the luminescence of $ZnMnTe/ZnMgTe$ quantum-well (QW) structures. They have found that the results depend strongly on the QW width and manganese concentration. The increasing optical pumping implies a degradation of the Mn^{2+} intracenter luminescence (IL) due to the interaction of the strongly excited Mn^{2+} system with the high density of excitons. The spectral and kinetic properties of IL reveal the contribution of the Mn^{2+} ions located on the interface and inside the QW as well as the Mn^{2+} IL decay dependence on the QW width.

Few studies were done on $Zn_{1-x}Mg_xTe$ due to the difficulty of synthesis and the great differences of the electronegativity between magnesium and Zn. The aim of this work is to study the structural, electronic and optical properties for $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy with various compositions, $x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$. The calculations were carried out by using density functional theory (DFT) [17,18] in the full-potential muffin-tin orbitals (FP-LMTO) method within the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). This work is organized as follows: Section 2 describes the calculation method. The results and discussion are elaborated upon in Section 3. The conclusions are summarized in Section 4.

2. Calculation method

The full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method is employed [17–20] as applied in the Lmtart code [21]. In the analysis, we used the local density approximation (LDA) using Perdew–Wang parameterization [22] and generalized gradient approximations (GGA) [23] of the exchange-correlation energy. Currently, this is one of the most precise methods for calculating the physical properties of solids.

Space is divided into the non-overlapping muffin-tin spheres S_R surrounding each atom and the remaining interstitial region Ω_{int} . In the spheres, the basic functions are represented in numerical terms of solutions of the radial Schrödinger equation for the spherical part of the potential multiplied by spherical harmonics. In the interstitial area, they include Fourier transforms of the LMTOs. The details of the calculations are the density and the potential as represented inside the muffin-tin spheres (MTS) by the spherical harmonics until $l_{max} = 6$. The integration of K above the Brillouin zone is carried out to follow the modified method of the tetrahedron of Blöchl [24]. The values of the sphere rays (MTS), the cutoff energy, and the number of the plane waves (NPLW) used in our calculation are given in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The structural properties of $MgTe$, $ZnTe$ and their $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy in the ZB structure are calculated using the full-potential LMTO (FP-LMTO) method. As for the $B_xA_{1-x}C$ ternary alloys, we began our calculation of the FP-LMTO of the structural properties with the zinc-blende structure and let the calculation forces move the atoms to their equilibrium positions. The basic cubic cell is chosen as the unit cell. In the unit cell, there are four C anions and three A and one B, two A and two B, and one A and three B cations for $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 , respectively. For the considered structures, we carry

Table 2

Calculated lattice parameter a and bulk modulus B compared to the experimental and theoretical works for MgTe and ZnTe and their alloys.

x	Lattice constant a (Å)				Bulk modulus B (GPa)			
	This work.		Exp.	Theo.	This work.		Exp.	Theo.
	LDA	GGA			LDA	GGA		
0	6.405	6.708	6.089 ^a	6.074 ^d	53.22	43.37	50.5 ^b	47.7 ^e
0.25	6.336	6.612			48.96	40.40		
0.5	6.248	6.519			45.94	36.45		
0.75	6.143	6.394			43.22	34.15		
1	6.027	6.259	6.103 ^b	6.074 ^c	43.52	36.10		

^a Ref. [26].

^b Ref. [47].

^c Ref. [48].

^d Ref. [49].

^e Ref. [50].

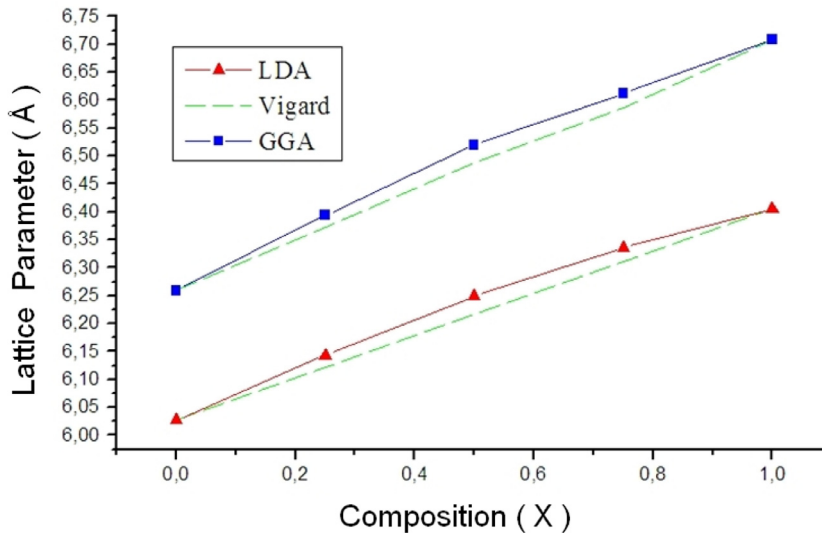


Fig. 1. Composition dependence of the calculated lattice constants (solid squares) of GGA and (solid Up Triangle) of LDA of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy compared with Vegard's prediction (dashed line).

out the structural optimization by calculating all the energies of the various volumes around the equilibrium volume (V_0) of the MgTe and ZnTe compounds.

All the calculated energies are fitted to the Murnaghan equation of state [25] to determine the properties of the fundamental state, such as the equilibrium lattice constant (a) and bulk modulus (B). The calculated equilibrium parameters (a and B) are provided in Table 2, which contains the results of the preceding calculations as well as the experimental data. We noted that the calculated lattice parameter is in reasonable agreement with the experimental and theoretical values with a small deviation as calculated within the LDA and GGA formalisms. The bulk modulus, as calculated within the LDA is overestimated compared to the experimental data [26]. While the bulk modulus calculated within the GGA agrees well with the experimental data that were obtained near the LDA. Moreover, the bulk modulus value suggests that ZnTe is more compressible than MgTe.

Generally, it is supposed that atoms are located at the ideal lattice sites and the lattice constant varies linearly with the composition x according to Vegard's law [27]:

$$a(A_x B_{1-x} C) = x a_{AC} + (1 - x) a_{BC} \quad (1)$$

where a_{AC} and a_{BC} are equilibrium lattice constants of AC and BC, respectively, $a_{(A_x B_{1-x} C)}$ is the alloy lattice constant. However, one observes the violation of Vegard's law of semiconductor experimentally [28,29] and theoretically [30–32].

Consequently, the lattice constant can be written as [27]

$$a(A_x B_{1-x} C) = x a_{AC} + (1 - x) a_{BC} - x(1 - x)b \quad (2)$$

where the quadratic limit b is the bowing parameter.

Figs. 1 and 2 show the variation of the calculated equilibrium lattice constants and bulk modulus against the concentration (x) for the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy. The obtained results of the calculated equilibrium lattice parameter show an

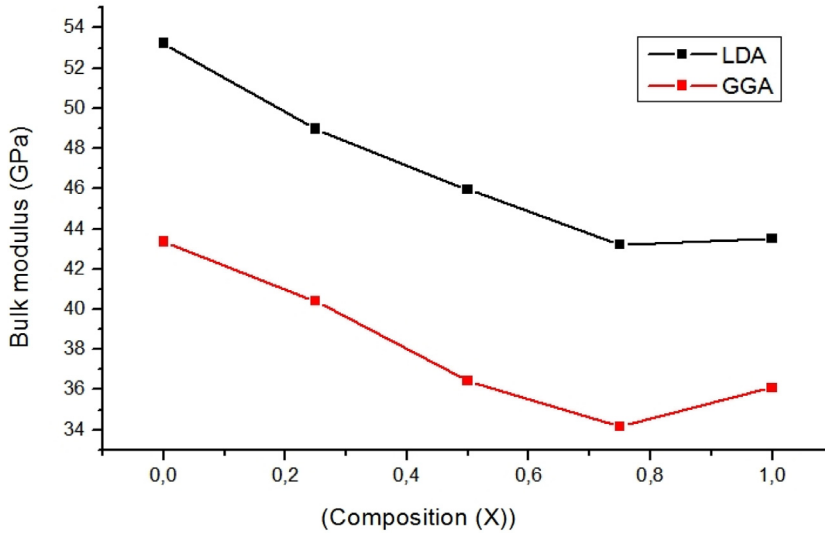


Fig. 2. Composition dependence of the calculated bulk modulus (solid squares) of GGA and (solid Up Triangle) of LDA of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy.

Table 3

Direct energy band gap of the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ alloys at different Mg concentrations (all values are in eV) corresponding to the refractive index and optical dielectric constant using the Ravindra et al. [41], Herve and Vandamme [42] and Ghosh et al. [43] models.

x	E_g (eV)				Exp.	Theo.	n		ϵ_∞
	$E_{\Gamma\Gamma}$ (eV) cal.		$E_{\Gamma X}$ (eV) cal.				3.42 ^q	3.24 ^r	
	LDA	GGA	LDA	GGA					
0	1.1658	1.0119	3.4278	3.6603	1.28 ⁿ 2.39 ^o	2.10 ^p	3.42 ^q 3.24 ^r 2.98 ^s 3.06 ^t	11.69 ^q 10.49 ^r 8.88 ^s	
0.25	1.5629	1.2528	3.0229	3.3407			3.27 ^q 3.08 ^r 2.72 ^s	10.69 ^q 9.48 ^r 7.39 ^s	
0.50	1.6142	1.4559	3.2429	3.3703			3.24 ^q 2.97 ^r 2.80 ^s	10.49 ^q 8.82 ^r 7.84 ^s	
0.75	1.7288	1.6867	3.2320	3.3373			3.00 ^q 2.85 ^r 2.72 ^s	9.00 ^q 8.12 ^r 7.39 ^s	
1	2.4831	2.2929	3.7385	3.9113	1.13 ⁿ 3.67 ^o	3.01 ^p	2.62 ^q 2.59 ^r 2.54 ^s 2.8 ^t	6.86 ^q 6.70 ^r 6.45 ^s	

ⁿ Ref. [51].

^o Ref. [52].

^p Ref. [53].

^q Ref. [41].

^r Ref. [42].

^s Ref. [43].

^t Ref. [54] exp.

agreement with Vegard's law [27]. This agreement increases dramatically. This is because the size of the Mg the atom is smaller than that of the Zn atom. On the other hand, the bulk modulus value decreases as the Mg concentration increases.

3.2. Electronic properties

The band gaps of the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy and its constituents within the LDA and GGA approximations are given in Table 3. The exact value of the band gap is a crucial point, since it affects the device's technological applications. It can be seen that there is an anomaly between our calculated values, and the experimental and theoretical values [33], which make it insufficiently flexible to reproduce exactly both the exchange correlation energy and its charge derivative. It is necessary to notice that the validity of the density functional formalism is limited [34]. The corresponding to these data is shown in Fig. 3. It can be seen that when the concentration of Mg increases, the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy shows nonlinear behavior. The calculated energy gaps of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ varied between 1.011 eV and 2.38 eV The $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy has a direct gap at the Γ point for the three concentrations $x=0.25, 0.50$ and 0.75 . The calculated energy gaps for $Zn_{1-x}Mg_xTe$ in the zinc blend structure are 1.56 eV (LDA), 1.25 eV (GGA); 1.61 eV (LDA), 1.45 eV (GGA) and 1.72 eV (LDA), 1.68 eV (GGA) for $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 , respectively, as given in Table 3.

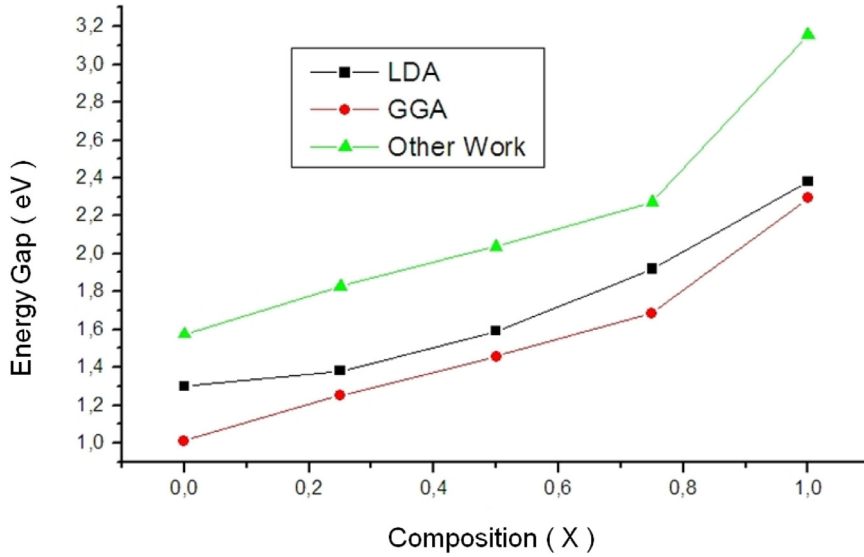


Fig. 3. Direct band gap energy E as a function of Mg composition using LDA (solid squares) and GGA (solid circles) for $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys.

While the lattice constant can follow Vegard's rule, the band gap proves to deviate considerably from the linear average:

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} - bx(1-x), \quad (3)$$

where E_{AC} and E_{BC} are the corresponding energy gaps of the MgTe and ZnTe compounds. The calculated energy gaps against the concentration was fitted by a polynomial equation as shown in Fig. 3 and recapitulated as follows:

$$Zn_{1-x}Mg_xTe \rightarrow \begin{cases} E_{\Gamma-\Gamma} = 1.92 - 0.56x - 0.24x^2 & (\text{LDA}), \\ E_{\Gamma-\Gamma} = 1.12 - 0.66x - 0.22x^2 & (\text{GGA}). \end{cases} \quad (4)$$

In order to provide an arrangement for the physical origins of the bowing parameters inside $A_xB_{1-x}C$, we follow the process of Zunger et al. [35], and break up the total bowing parameter b into physically distinct contributions. The bowing coefficient measures the change of the band gap according to the formal reaction:



where a_{AC} and a_{BC} are the lattice constants of the binary compounds and a_{eq} is the lattice constant of the alloy with the average composition x .

Eq. (5) is broken up into three stages:



The first stage measures the volume deformation (VD) effect on bowing. The corresponding contribution b_{VD} with bowing parameter represents the relative response of the band structure of the binary compounds AC and BC to the hydrostatic pressure, which results here from the change of their various equilibrium lattice constants to the alloy value $a = a(x)$. The second contribution is the charge exchange (CE) contribution b_{CE} that reflects the effect of taxation which is required due to the behavior difference of the connection to the lattice constant a . The final stage, the "structural relaxation" (SR), measures the changes of the relaxed alloy b_{SR} . Consequently, the total bowing parameter is defined as

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR}. \quad (9)$$

The general representation of the band gap composition-dependence on the alloys in terms of the binary compounds, $E_{AC}(a_{AC})$ and $E_{BC}(a_{BC})$, and b is:

$$E_g(x) = xE_{AC}(a_{AC}) + (1-x)E_{BC}(a_{BC}) - bx(1-x). \quad (10)$$

This allows a division of all the bowing b into three contributions according to

$$b_{CD} = \frac{E_{AC}(a_{AC}) - E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a_{BC}) - E_{BC}(a)}{x}, \quad (11)$$

Table 4

Decomposition of the bowing parameter into volume deformation (VD), charge exchange (CE) and structural relaxation (SR) contributions for the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy (all values in eV).

x		This work.		Theo.	
		LDA	GGA		
0.25	b_{VD}	0.078	0.13		
	b_{CE}	-0.257	-0.34		
	b_{SR}	0.891	0.65		
	b	0.712	0.44		
0.5	b_{VD}	0.363	-0.12		
	b_{CE}	0.694	0.65		
	b_{SR}	-0.156	0.04		
	b	0.901	0.80	0.69 ^a	0.67 ^b
0.75	b_{VD}	-0.313	-0.16		
	b_{CE}	3.084	0.85		
	b_{SR}	-1.743	-0.63		
	b	1.028	0.97		

^a Ref. [36].

^b Ref. [37].

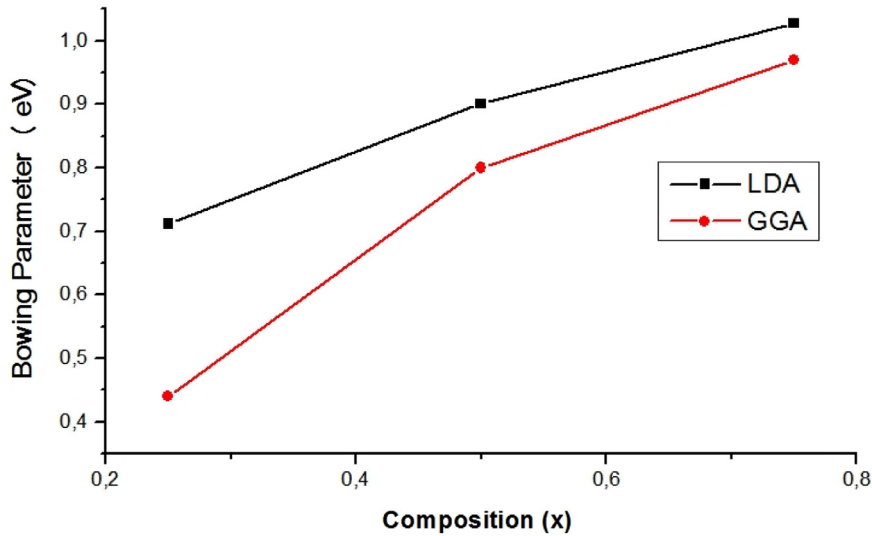


Fig. 4. Calculated bowing parameter as a function of Mg composition using LDA (solid squares) and GGA (solid circles) of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys.

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} - \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)}, \quad (12)$$

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(a_{eq})}{x(1-x)}. \quad (13)$$

All these energy gaps occurring in the Eqs. (11)–(13) were calculated for the indicated atomic structures and the lattice constants. Table 4 gives our results for the bowing b for $x = 0.25$, 0.5 and 0.75 . The calculated bowing parameter reveals the dependence of composition, as calculated within the GGA. It is different from the LDA calculations, which shows with a weak composition dependent bowing parameter. Certainly, Fig. 4 shows the variation of the bowing parameter against the concentration. The bowing remains linear and varies slowly over $x = 0.50$. The bowing parameter calculated for the $Mg_xZn_{1-x}Te$ alloy extends from 0.99 eV ($x = 0.25$) to 1.02 eV ($x = 0.75$), while for $x = 0.5$ it is slightly higher than the theoretical results [36,37]. The importance of b_{VD} can be correlated with the disparity of the lattice constants of the binary compounds. The principal contribution to the bowing parameter increases the effect of volume deformation. The only exception is for $x = 0.25$ in which contribution of relaxation b_{CE} was found to be larger than b_{VD} . This contribution is due to the electronegativity difference from the Zn and Mg or Te atoms. Indeed, b_{CE} balances with the disparity of electronegativity. The bowing parameter is a necessary effect of the exchange of load. We summarize that our calculations showing the volume deformation and the electronegativity seem to affect the bowing parameter of the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy.

Table 5

The electron and hole effective masses of the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy as a function of the Mg concentrations using the LDA and GGA. All values are in units of a free-electron mass m_0 .

x	m_e^*				m_{hh}^*				m_{lh}^*			
	This work.		Theo.		This work.		Theo.		This work.		Theo.	
	LDA	GGA			LDA	GGA			LDA	GGA		
0	0.069	0.098	0.147 [50]	0.23 [55]	0.786	0.796			0.06	0.085		
0.25	0.085	0.128			0.687	0.811			0.085	0.117		
0.5	0.121	0.163			0.822	0.959			0.078	0.146		
0.75	0.141	0.187			0.035	1.114			0.089	0.164		
1	0.136	0.180	0.12 [56], 0.099 [57]	0.139 [57]	0.543	1.570	0.871 [58],	0.799 [59]	0.051	0.177	0.113 [47]	

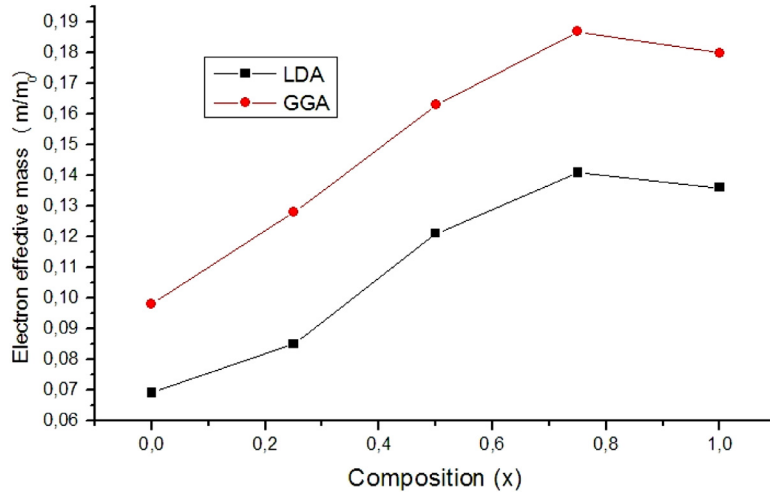


Fig. 5. Electron effective mass (in units of free electron mass m_0) at the point as a function of Mg composition using LDA (solid squares) and GGA (solid circles) of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys.

It is still interesting to study the effective masses of the electrons and holes, which are important for the excitonic compounds. We calculated the effective masses of the electrons and holes using both the LDA and GGA approximations. Clearly we need to successfully calculate the curve in addition to the conduction band minimum and the valence band maximum in the vicinity of the Γ point. At the Γ point, the s -like conduction band effective mass is obtained through a parabolic simple fit using the definition of the effective mass as the second derivative of the band energy with regard to the wave vector k :

$$m^*/m_0 = -(\hbar^2/m_0)/(d^2E/dk^2), \quad (14)$$

where m^* is the conduction electron effective mass and m_0 is the free electron mass.

We can calculate the curve of the valence band maximum using the following approach: if the spin-orbit interaction was neglected, the top of the valence band would have a parabolic behavior; this implies that the highest valence bands are parabolic near the Γ point. In this work, all the studied systems satisfy this parabolic condition for the maximum of the valence band at the Γ point. In this approach, using the suitable expression of eq. (14), we calculated the effective masses of the heavy and light holes at the Γ point. Table 5 displays our calculated effective masses for the MgTe and ZnTe binary compounds as well as their relative alloys, as shown in Figs. 5–7, which show the same trends. This includes other values taken from the literature for comparison. The theoretical effective mass proves to be a tensor with nine components. However, because of the very idealized simple case where $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ is a parabola with $k = 0$ (high symmetry point Γ), the effective mass becomes a scalar.

The band structure of the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys within the LDA and GGA are shown in Figs. 8–10. The results show that the alloy $Zn_{1-x}Mg_xTe$ has a direct gap with a minimum of the conduction band at the Γ point for the three concentrations $x=0.25$, 0.50 and 0.75. The electronic properties of Te were analyzed in term of the electronic density of states (DOS) and its angular decomposition in s , p and d for the two binary compounds, ZnTe and MgTe, by using the LDA and GGA approximations. An important characteristic of the DOS for containing magnesium is hybridization between the various states constituting the occupied valence band, as it appears where the partial DOS (3 s , 3 p , 3 d), and (5 s , 5 p , 4 d) of the

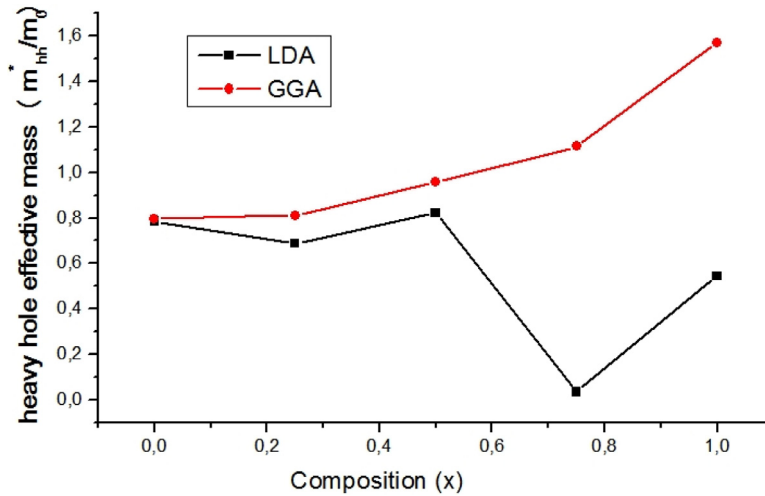


Fig. 6. Variation of the effective mass of the heavy holes m_{hh}^* , according to the concentration (X) of alloy $Zn_{1-x}Mg_xTe$ by approximations LDA & GGA.

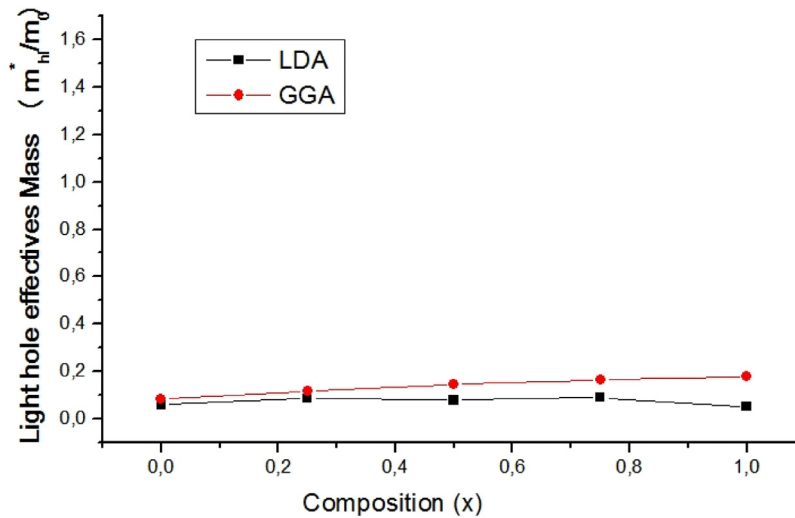


Fig. 7. variation of the effective mass of the light holes m_{lh}^* , according to the concentration (X) of alloy $Zn_{1-x}Mg_xTe$ by approximations LDA & GGA.

cations Zn and Mg, respectively, are represented with the states of Te (3 s, 3p, 3d) on the same energy scale for these two binaries.

For ZnTe, the total and the projected partial DOS, at -7 and 6 eV as calculated by the LDA and GGA, respectively, is illustrated in Fig. 11. The Fermi level is taken as the origin of the energies. In a general way, it is noted that the total electronic density of states presents two areas in the valence band: a smaller region dominated mainly by the contribution of the states 4 s anion Zn and Te $-5p$. The second is the higher dominated by the states Zn $-3p$ and Te $-5p$, of the cations Te. This part is due to the maximum of the valence band represented by a band with three-fold degeneracy. Fig. 12 represents the total and partial DOS of ZnTe calculated by the LDA and GGA, respectively. The direct band gap is broad due to the orbital interaction of Zn $-4s$ and Te $-5s$.

3.3. Optical properties

The refractive index n is an important physical parameter related to the microscopic atomic interactions. Theoretically, the two different approaches in viewing this subject are the refractive index related to the density and the local polarizability of these entities [38]. On the other hand, for the crystalline structure represented by a delocalized picture, n will be closely related to the energy band structure of the material, with complicated quantum mechanical analysis requirements for the

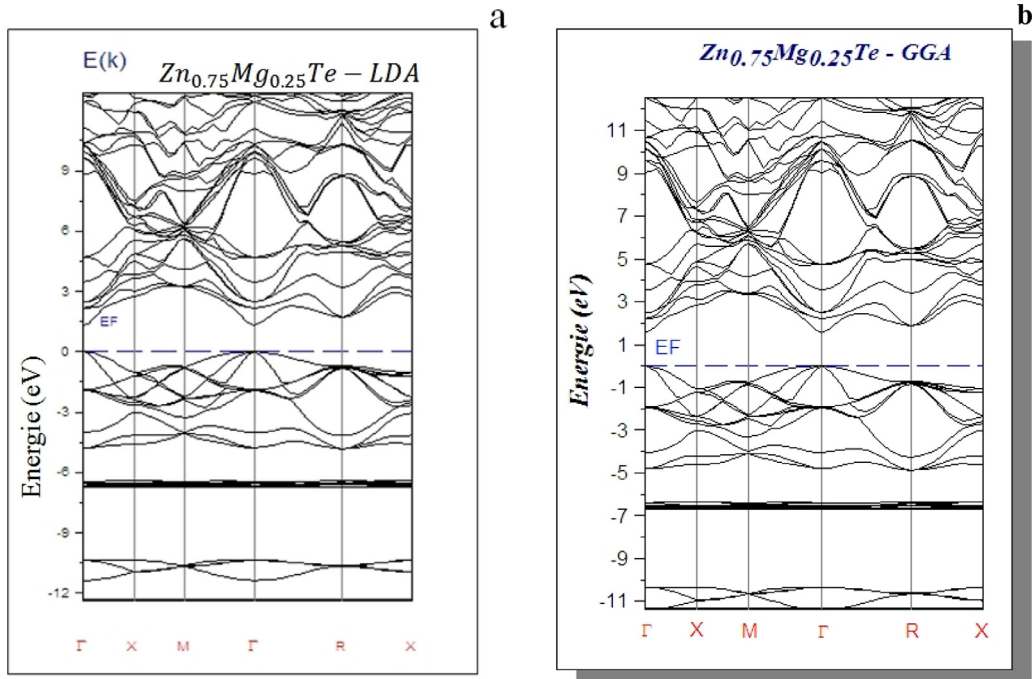


Fig. 8. Band structure of $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ (Zinc blende) : (a) With LDA, (b) with GGA.

obtained results. Many attempts have been made to relate the refractive index n and the energy gap E_g through simple relationships [39–41]. Here, the various relationships between n and E_g will be reviewed. Ravindra et al. [41] had suggested different relationships between the band gap and the high frequency refractive index and presented a linear form of n as a function of E_g :

$$n = \alpha + \beta E_g, \quad (15)$$

where $\alpha = 4.048$ and $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$.

Inspired by the simple physics of light refraction and dispersion, Herve and Vandamme [42] have proposed an empirical relation as

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2}, \quad (16)$$

where $A = 13.6 \text{ eV}$ and $B = 3.4 \text{ eV}$. Ghosh et al. [43] have established a different approach to the problem by considering the band structural and quantum-dielectric formulations of Penn [44] and Van Vechten [45]. Introducing A as the contribution from the valence electrons and B as a constant additive to the lowest band gap E_g , the expression for the high-frequency refractive index is written as

$$n^2 - 1 = A / (E_g + B)^2, \quad (17)$$

where $A = 25E_g + 212$, $B = 0.21E_g + 4.25$ and $(E_g + B)$ refers to an appropriate average energy gap. Thus, these three models of the variation of n with energy gap have been calculated. Also, the calculated values of the optical dielectric constant (ϵ_∞) were obtained using the relation $\epsilon_\infty = n^2$ [46]. Our calculated refractive index values are in accordance with the experimental values, as given in Table 3. Ghosh et al. have given an appropriate model for photodetectors.

4. Conclusions

The structural, electronic and optical properties of the ZB structures of the MgTe, ZnTe, and $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy using the FP – LMT0 method are studied. For the $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloy, a small deviation from Vegard's law with lattice constant equal to 0.02 \AA was detected. A significant deviation of the bulk modulus was found. Reductions in the bulk modulus as Mg increases due to the increasing ionicity character were noted. The energy gap and bowing parameter show non – linear behavior against the concentration. This last was calculated using a simple arrangement of the Zunger interpolation approach. The principal contribution to the total bowing parameter assembles relaxation between the anion and the cation. Moreover, we calculated the effective masses of the electron (hole), which increases with the composition x . The optical properties gave the appropriate application to optoelectronics for the model of Ghosh et al. We summarize that the results could be useful for the design of blue and green – ultra – violet wavelength optoelectronic devices.

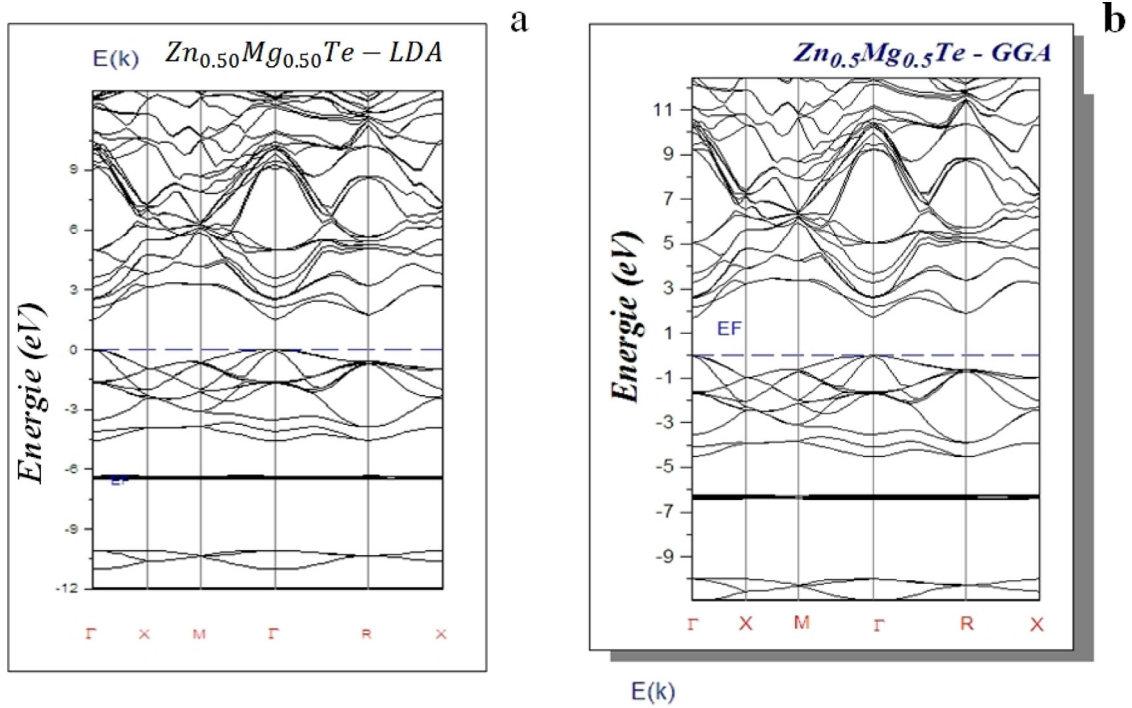


Fig. 9. Band structure of $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te$ (Zinc blende) : (a) With LDA, (b) With GGA.

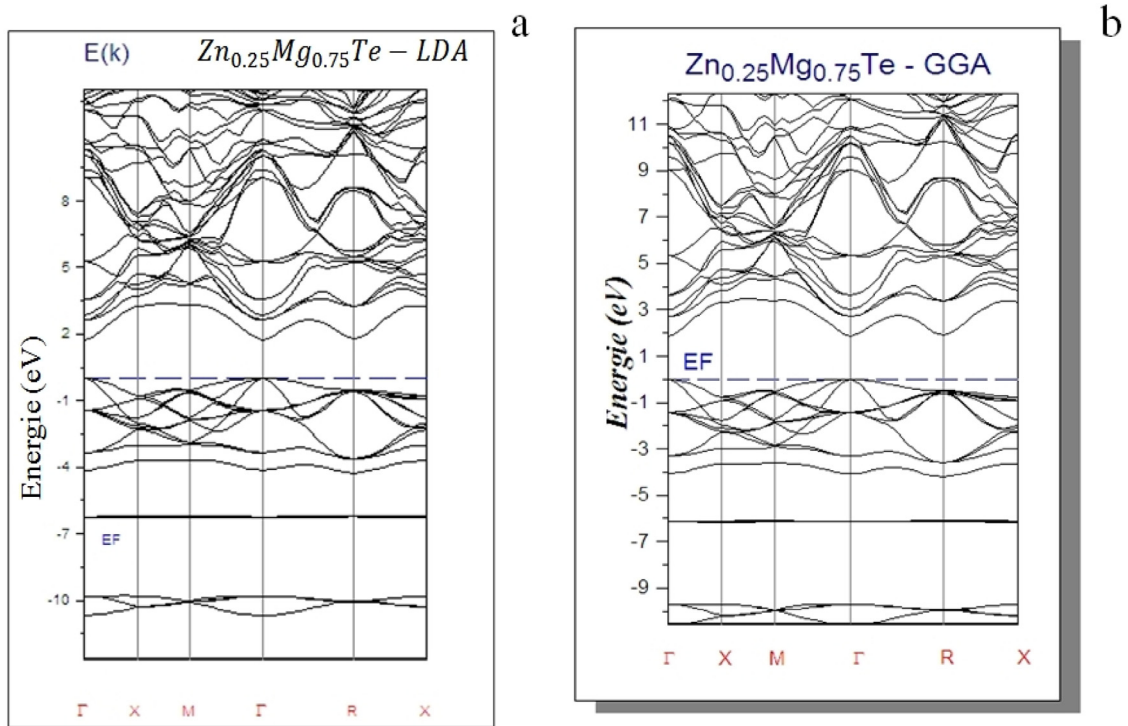


Fig. 10. Band structure of $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Te$ (Zinc blende) : (a) With LDA, (b) With GGA.

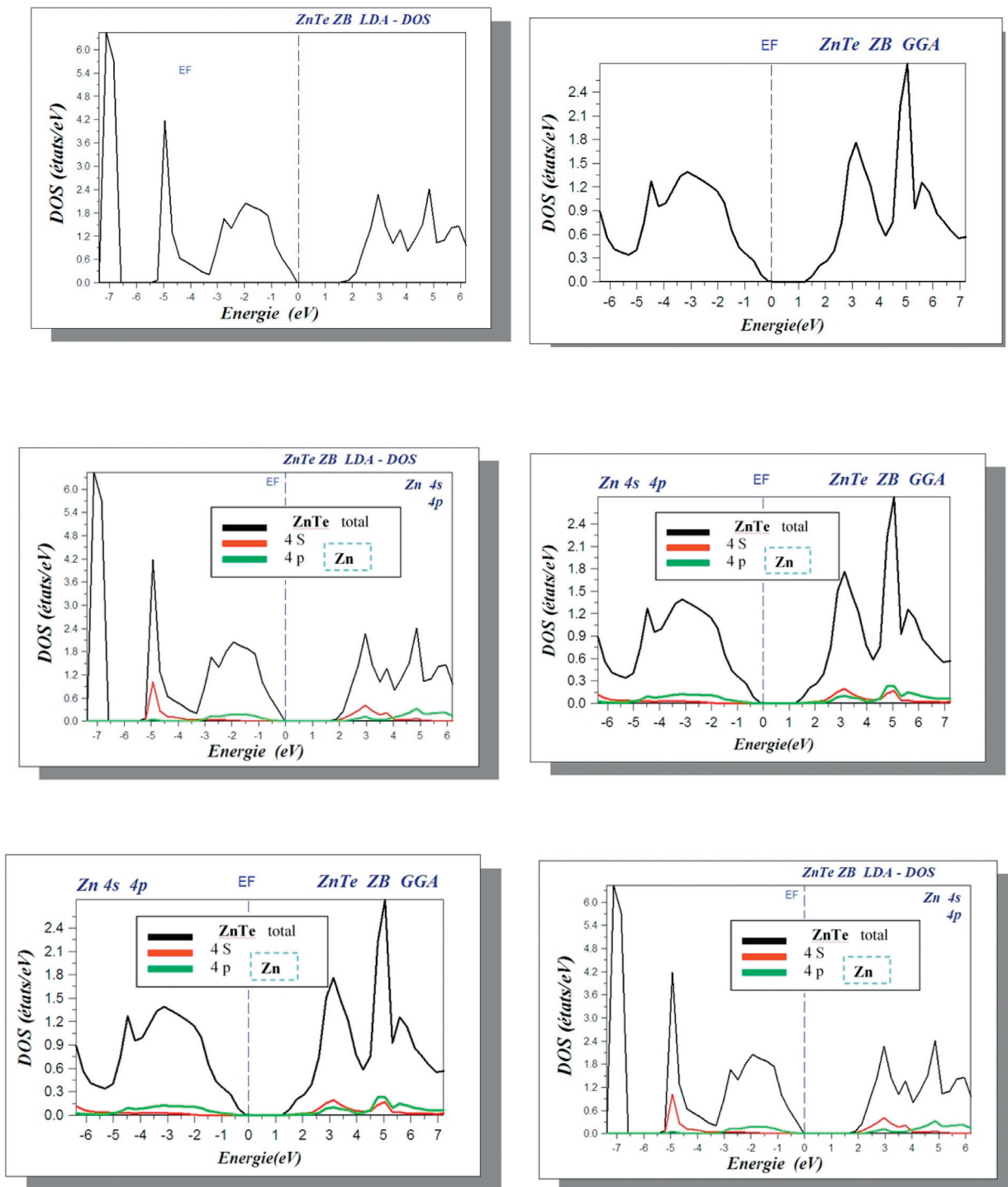


Fig. 11. Total and partial of density of state of ZnTe.

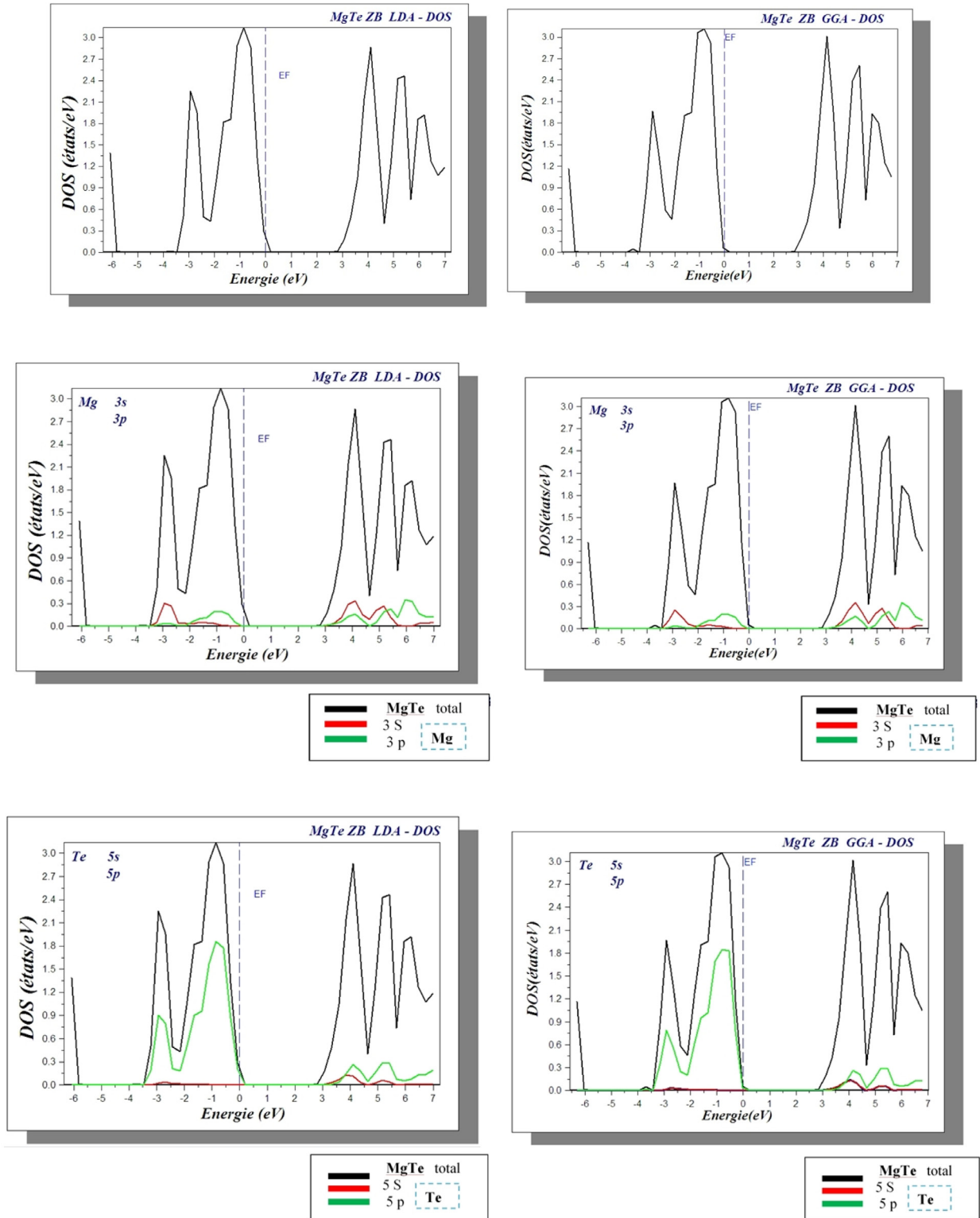


Fig. 12. Total and partial of density of state of MgTe.

References

- [1] J.K. Furdyna, Diluted magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29.
- [2] K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, A. Forchel, Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2920.
- [3] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J.M.J. Keeling, F.M. Marchetti, M.H. Szymanska, R. Andre, J.L. Staehli, V. Savona, P.B. Littlewood, B. Deveaud, L.S. Dang, Bose–Einstein condensation of exciton polaritons, *Nature* 443 (2006) 409.
- [4] I.R. Sellers, V.R. Whiteside, I.L. Kuskovskiy, A.O. Govorov, B.D. McCombe, Aharonov-Bohm, Excitons at elevated temperatures in Type-II ZnTe/ZnSe Quantum Dots, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136405.
- [5] Y.T. Lim, S. Kim, A. Nakayama, N.E. Stott, M.G. Bawendi, J.V. Frangioni, Selection of quantum dot wavelengths for biomedical assays and imaging, *Molecular Imaging* 2 (2003) 50.
- [6] W. Dobrowolski, J. Kossut, T. Story, II–VI and IV–VI diluted magnetic semiconductors – new bulk materials and low-dimensional quantum structures, *Handbook Magn. Mater.* 15 (2003) 289.
- [7] W.T. Kim, S.J. Baik, S.A. Park, C.I. Lee, M.S. Jin, Photoluminescence spectra of $Mg_xZn_{1-x}Se$ single crystals, *J. Korean Phys. Soc.* 45 (2004) 1619.
- [8] E. Ebina, M. Yamamoto, T. Takahashi, Reflectivity of $ZnSe_xTe_{1-x}$ single crystals, *Phys. Rev.* 6 (1972) 3786.
- [9] D. Barrier, B. Mantegu, A. Laugier, Temperature dependence of the energy gap of $Mg_xZn_{1-x}Te$ semiconductors alloys, *Solid State Commun.* 28 (1978) 525.
- [10] J. Ramkumar, S. Ananthakumar, S. Moorthy Babu, Hydrothermal synthesis and characterization of $CuInSe_2$ nanoparticles using ethylenediamine as capping agent, *Solar Energy* 106 (2014) 177.
- [11] Y. Liu, W. Zhuang, Y. Hu, W. Gao, J. Hao, Synthesis and luminescence of sub-micron sized $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ green phosphors for white light-emitting diode and field-emission display applications, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 488.
- [12] G. Revel, G.L. Pastol, J.C. Rouchaud, M. Fedoroff, J.C. Guillaume, J. Chevallier, J.F. Rommeluere, Preparation, analysis and properties of high purity $Zn_{(1-x)}Mg_xTe$ alloys, *J. Electr. Mat.* 9 (1980) 165.
- [13] S.G. Parker, A.R. Reinberg, J.E. Pinnell, W.C. Holton, Preparation and properties of $Mg_xZn_{1-x}Te$, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 979.
- [14] M. Nishio, K. Kai, R. Fujiki, K. Saito, T. Tanaka, Q. Guo, Effects of annealing treatment upon electrical and photoluminescence properties of phosphorus-doped ZnMgTe epilayers grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 370 (2013) 342.
- [15] M. Nishio, K. Hiwatashi, K. Saito, T. Tanaka, Q. Guo, Temperature dependence of electrical properties for P-doped ZnMgTe bulk crystals of high quality grown by Bridgman method, *J. Cryst. Growth* 318 (2011) 524.
- [16] V.F. Agekyan, I. Akai, N.G. Filosofov, T. Karasawa, G. Karczewski, A. Yu. Serov, N.N. Vasiliev, Mn^{2+} and band exciton luminescence in ZnMnTe/ZnMgTe quantum well structures, *Phys. Status Solidi* 244 (2007) 3265.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [18] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [19] S. Savrasov, D. Savrasov, Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12181.
- [20] S.Y. Savrasov, Linear-response theory and lattice dynamics: a muffin-tin-orbital approach, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16470.
- [21] S.Y. Savrasov, Program LMTART for electronic structure calculation, *Z. Kristallogr* 220 (2005) 555.
- [22] J.P. Perdew, Y. Wang, Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12947.
- [23] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [24] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [25] F.D. Murnaghan, in: *The compressibility of media under extreme pressures*, 30, 1944, p. 244.
- [26] T.A. Asano, K. Funato, F. Nakamura, A. Ishibashi, Epitaxial growth of ZnMgTe and double heterostructure of ZnTe/ZnMgTe on GaAs substrate by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth* 156 (1995) 373.
- [27] L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *J. Phys.* 5 (1921) 393.
- [28] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, G. Landwehr, E0 band-gap energy and lattice constant of ternary $Zn_{1-x}Mg_xSe$ as functions of composition, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 97.
- [29] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Poff, Lattice parameter and density in germanium-silicon alloys, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3021.
- [30] F.F. El Haj Hassan, H. Akbardadeh, First-principles investigation of $BNxP_{1-x}$, $BNxAs_{1-x}$ and $BPxAs_{1-x}$ ternary alloys, *Mater. Sci. Eng. B* 121 (2005) 170.
- [31] Z. Charifi, N. Bouarissa, The effect of the violation of Vegard's law on the optical bowing in $Si_{1-x}Ge_x$ alloys, *Phys. Lett. A* 234 (1997) 493.
- [32] F. El Haj Hassan, First-principles calculations on the origins of the gap bowing in BeS_xSe_{1-x} , BeS_xTe_{1-x} and BeS_xTe_{1-x} alloys, *Phys. Status Solidi* 242 (2005) 909.
- [33] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, Second-harmonic generation of I-III-VI2 chalcopyrite semiconductors: effects of chemical substitutions, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 165212.
- [34] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches, *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002) 601.
- [35] A. Zunger, S.H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard, Special quasirandom structures, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 353.
- [36] B. Freytag, Ab initio calculation for MgTe and transition of $Mg_xCd_{1-x}Te$ from direct to indirect semiconductor, *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 9875.
- [37] R.W.G. Wychoff, *Crystal Structures*, vol. 1, 2nd ed., Wiley, New York, 1963.
- [38] R.W. Munn, M. Andrzejak, P. Petelenz, A. Degli Esposti, C. Taliani, Calculation of refractive indices and local electric field tensors in α -sexithiophene crystal, *Chem. Phys. Lett.* 336 (2001) 357.
- [39] Y. Al-Douri, A.H. Reshak, H. Baaziz, Z. Charifi, R. Khenata, S. Ahmad, U. Hashim, An ab initio study of the electronic structure and optical properties of $CdS_{1-x}Te_x$ alloys, *Solar Energy* 84 (2010) 1979.
- [40] Y. Al-Douri, Y.P. Feng, A.C.H. Huan, Optical investigations using ultra-soft pseudopotential of $Si_{0.5}Ge_{0.5}$, *Solid State Commun.* 148 (2008) 521.
- [41] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, On the penn gap in semiconductors, *Phys. Status Solidi* 93, k155 (1979).
- [42] P.J.L. Herve, L.K.J. Vandamme, Empirical temperature dependence of the refractive index of semiconductors, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5476.
- [43] D.K. Ghosh, L.K. Samanta, G.C. Bhar, A simple model for evaluation of refractive indices of some binary and ternary mixed crystals, *Infrared Phys.* 24 (1984) 43.
- [44] D.R. Penn, Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors, *Phys. Rev.* 128 (1962) 3093.
- [45] J.A. Van Vechten, Ultraviolet magneto-optical properties of single-crystal orthoferrites, garnets, and other ferric oxide compounds, *Phys. Rev.* 182 (1969) 891.
- [46] G.A. Samara, Temperature and pressure dependences of the dielectric constants of semiconductors, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 3494.
- [47] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Quaternary alloy $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2257.
- [48] R. Franco, P. Mori-Snchez, J.M. Recio, R. Pandey, Theoretical compressibilities of high-pressure ZnTe polymorphs, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195208.
- [49] L. Ley, A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowolczy, D.A. Shirley, Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 600.
- [50] H.W. Holscher, A. Nothe, C. Uihlein, Investigation of band masses and g values of ZnSe by two-photon magnetoabsorption, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 2379.
- [51] K. Watanabe, M. Litz, M. Korn, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr, U. Schussler, Optical properties of $ZnTe/Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ quantum wells and epilayers grown by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 451.
- [52] D. Rönnow, M. Cardona, L.F. Lastras-Martínez, Piezo-optical coefficients of ZnSe and ZnTe above the fundamental gap, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5581.
- [53] M.J. Seong, H. Alawadhi, I. Miotkowski, A.K. Ramdas, S. Miotkowska, The anomalous variation of band gap with alloy composition: cation vs anion substitution in ZnTe, *Solid State Commun.* 112 (1999) 329.

- [54] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan, E. Van Stryland, Handbook of Optics: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics, vol. 4., 3rd ed., McGraw-Hill, USA, 2009.
- [55] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren, Total energy calculations in the DFT on binary compounds, *Int. J. Quantum Chem.* 55 (1995) 339.
- [56] L.L. Daemen, A.W. Overhauser, Pseudo-Coulomb potential in singlet superconductivity, *Phys. Rev. B* 38 (1987) 81.
- [57] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, FP-LAPW investigations of $Zn_{1-x}Be_xS$, $Zn_{1-x}Be_xSe$ and $Zn_{1-x}Be_xTe$ ternary alloys, *Phys. Status Solidi* 243 (2006) 1296.
- [58] K.L. Teo, Y.P. Feng, M.F. Li, T.C. Chang, J.B. Xia, Band structure of $Mg_{1-x}Zn_xS_ySe_{1-y}$, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 349.
- [59] X. Liu, J.K. Furdyna, Optical dispersion of ternary II–VI semiconductor alloys, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7754.

Abstract

First principles calculations of the structural and electronic properties of ZnTe, MgTe and their alloy $Zn_{1-x}Mg_xTe$ have been performed using the full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method within density functional theory (DFT). We used the local density approximation (LDA) within the generalized gradient correction (GGA) to calculate the electronic structure at equilibrium volume. The effect of composition on lattice constants, bulk modulus and band gap were investigated. Deviations of the lattice constants from Vegard's law and the bulk modulus were observed for this alloy. The microscopic origins of the gap bowing were explained by using the approach of Zunger and co-workers.

Keywords : Electronic properties; Optical properties; FP-LMTO; Ternary alloy; Bowing parameter. effective masses

Résumé

Une étude du Premier principe des propriétés structurales et électroniques de ZnTe, ZnTe et leur alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ a été effectuée en utilisant le potentiel total de la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) avec la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour calculer la structure électronique à l'équilibre. L'effet de la composition sur les constantes de réseau, module de compressibilité et la bande interdite ont été étudiés. Déviations entre les constantes de réseau de la loi de Vegard et de même pour le module de compressibilité ont été observés pour cet alliage. L'origine microscopique du terme de courbure a été effectuée par l'approche de Zunger et al.

Mots-clés : Propriétés électroniques; Propriétés optiques; FP-LMTO; Alliage Ternaire; Paramètre de courbure ; masses effectives.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص البنوية و الإلكترونية لأنصاف النواقل الثنائية ZnTe، MgTe ، على شكل بنيته المستقرة ZB، بواسطة الطريقة الخطية لمدارات 'muffin-tin'، FP-LMTO التي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT، اعتمادا على تقريب كثافة الموضع LDA، و تقريب التدرج المعمم GGA، لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط E_{xc} ، كل هذا طبقناه باستعمال الرمز Lmtart. تطرقنا أيضا إلى تأثير التركيز x على مقدار الشبكة a ، مقدار الإنضغاط B و الفجوة الطاقوي E_g على خليط. وضحنا الأضل المجهرى للإضطراب الفجوي الملاحظ على الخليط و ذلك باستعمال طريقة زنقر و زملائه

كلمات البحث: الخصائص الإلكترونية، الخواص البصرية، FP-LMTO ، سبيكة ثلاثية ؛ بويغ المعلمة ، كتلة فعالة.