

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR
-ANNABA-
Faculté des Sciences



جامعة باجي مختار - عنابة -
كلية العلوم

Département de Physique
Option: Matière et rayonnement

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Intitulée :

*Etude des propriétés structurales, électroniques,
thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires*



Présentée par

Samira BENDAIF

Soutenue devant le jury :

DIRECTEUR DE THESE: Hocine MERADJI

Prof. Université d'Annaba

Président:

Sebti GHEMID

Prof. Université d'Annaba

Examineurs:

Badis BENNACER

Prof. Université de Guelma

Said EL AKEL

MCA. Université de Biskra

Noureddine Metatla

MCA. Université de Mila

2015

***A* mes chers parents**

***A* mon mari et mes filles**

***A* ma sœur et mes frères**

***A* toute la famille**

***A* mes amies et à tous mes collègues**

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH l'Elevé le plus Puissant qui m'a offert la volonté et la santé et m'a aider à réaliser et accomplir ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique des rayonnements *LPR*, faculté des sciences, Département de physique, Université de Badji Mokhtar ANNABA. Je tiens à remercier sincèrement M^e Hocine MERADJI et M^e Sebti GHEMID de m'avoir gentiment accueilli dans ce laboratoire.

En premier lieu, je remercie mon directeur de thèse, Monsieur **Hocine MERADJI**, Professeur à l'université d'Annaba et directeur du laboratoire pour avoir encadré cette thèse. Je le remercie pour ses conseils et ses qualités humaines, ses discussions scientifiques et fructueuses. Je le remercie également pour sa disponibilité permanente et son soutien durant ces quatre années.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Sebti GHEMID**, Professeur à l'université d'Annaba pour son grand aide dans ce travail. Je le remercie aussi pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de thèse.

Je tiens à remercier les membres du jury, Monsieur **Badis BENNECER** Professeur à l'université de Guelma, Monsieur **Noureddine METATLA** Maitre de Conférence A à l'université de Mila et Monsieur **Said EL AKEL** Maitre de Conférence A à l'université de Biskra qui ont accepté de juger et examiner ce travail.

Enfin, je présente mes remerciements et reconnaissances à mes parents et mon mari pour leur soutien et leur encouragement. Je remercie aussi mes amies et mes collègues du laboratoire.

ملخص

هذه الاطروحة عبارة عن دراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكترونية و الحرارية للخليط الرباعي $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ ومركباته و ذلك باستعمال طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW و المرتكزة على نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT. تم استخدام تقريبي التدرج المعمم WC-GGA و PBE-GGA لحساب كمون التبادل و الترابط (XC) فيما يخص حساب الخصائص الالكترونية, فبالاضافة الى تقريب التدرج المعمم المطور من قبل Engel و Vosko : EV-GGA استعملنا طريقة الكمون المعدل ل Becke و Johnson : mBJ المقترحة حديثا.

لدراسة الخصائص الحرارية استعملنا البرنامج (GIBBS) الذي يعتمد على النموذج شبه التوافقي ل Debye. الدراسة ارتكزت على تأثير التراكيز المختلفة للكبريت x و الكاديوم y على معامل الشبكة a انضغاطية الخليط B, فجوة الطاقة gap كما عالجتا تأثير درجة الحرارة و الضغط على معامل الشبكة والانضغاطية و درجة حرارة Debye, والسعة الحرارية... الخ. و أخيرا قمنا بحساب فجوة الطاقة للخليط عند استعمال كل من GaAs أو CdS كمسند له substrat

Abstract

First principle calculations were performed to study the structural, electronic, thermal and thermodynamic properties of the quaternary $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ alloys and its compounds in the zinc-blend structure using the full potential linearized augmented plane waves method (*FP-LAPW*) within the density functional theory *DFT*. In this approach, the *Wu-Cohen* (*WC-GGA*) and *Perdew-Burke-Ernzerhorf* (*PBE-GGA*) generalized gradient approximations were used for the exchange-correlation potential. For band structure calculations, in addition to *WC-GGA* approximation, both *Engel-Vosko* (*EV-GGA*) generalized gradient approximation and recently proposed modified *Becke-Johnson* (*mBJ*) potential approximation have been employed. Besides, a regular-solution model was used to investigate the thermodynamic stability of the alloys. The quasi-harmonic *Debye* model was applied to see how the thermal properties vary with the temperature at different pressures. Finally, we have computed the energy band gap of $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ quaternary alloys lattice matched to *GaAs* and *CdS* substrates.

Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires et quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ dans la structure zinc blende en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (*FP-LAPW*) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*. Pour calculer les propriétés structurales, nous avons pris comme terme de potentiel d'échange et de corrélation les deux approximations du gradient généralisé, la *PBE-GGA* et la *WC-GGA*. D'autre part, pour calculer les propriétés électroniques de nos alliages, en plus des deux approximations *WC-GGA* et *EV-GGA*, nous avons employé l'approximation du potentiel modifié de *Becke* et *Johnson mBJ* proposée par *Tran* et *Blaha*. Les propriétés thermiques des alliages étudiés sont traitées à partir du modèle quasi-harmonique de *Debye*. L'étude est basée sur l'effet de la composition de l'alliage sur le paramètre de maille, le module de compressibilité, le gap énergétique ainsi que l'effet de la température et la pression sur le paramètre cristallin, la compressibilité, la température de *Debye*, la capacité calorifique...etc. Enfin, le gap énergétique de l'alliage quaternaire adapté aux substrats *GaAs* et *CdS* a été traité.

A notre connaissance, ce travail constitue une première étude théorique sur ces alliages quaternaires qui attend des confirmations expérimentales.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	01
CHAPITRE I : LES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS	
I-1 Introduction	06
I-2. Les composés ZnS et ZnSe et leur alliage ZnSSe	06
I-3. Les composés CdS et CdSe et leur alliage CdSSe	06
I-4. Les ternaires ZnCdS et ZnCdSe	07
I-5. Le quaternaire ZnCdSSe	07
I-6. Les transitions de phase	08
I-7. La configuration électronique des composés étudiés	08
I-8. Structure cristallographique	09
I-9. La première zone de Brillouin	10
I-7-1. Les points de haute symétrie	11
I-7-2. Les lignes de haute symétrie	12
Références	13
CHAPITRE II : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ	
DFT	
II-1. Introduction	17
II-2. Equation de Schrödinger	17
II-3. Approximation de Born-Oppenheimer	18
II-4. Approximation de Hartree-Fock	19
II-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II-5-1. Théorème de Hohenberg et Kohn	20
II-5-2. Equations de Kohn et Sham	21
II-5-3. L'énergie d'échange et corrélation	23
a. Approximation de la densité locale LDA	24
b. Approximation du gradient généralisé GGA	26
b-1. L'approximation PBE-GGA	27
b-2. L'approximation WC-GGA	28
b-3. L'approximation EV-GGA	28
b-4. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA	29
II-5-4. Résolution des équations de Kohn-Sham	30
Références	33

**CHAPITRE III : LA MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES ET
LINÉARISÉES FP-LAPW ET CODE DE SIMULATION WIEN2K**

III-1 Introduction	36
III-2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW	36
III-2-1. La méthode APW	37
III-2-2. La méthode LAPW	39
III-2-3. Rôle des énergies de linéarisation E_l	41
III-2-4. Développement de la LAPW en orbitales locales	41
III-2-4-a. La méthode LAPW+LO	41
III-2-4-b. La méthode APW+lo	42
III-2-5. Concept de la méthode FP-LAPW	43
III-3. Description générale du code de simulation WIEN2K	44
III-3-1. Algorithme du WIEN2K	44
III-3-2. Le calcul SCF	45
III-3-3. Calcul des propriétés	46
Références	48

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1. Introduction	51
IV-2. Définition de l'alliage	51
IV-3. Les alliages semi-conducteurs	51
IV-3-a. L'alliage binaire	51
IV-3-b. L'alliage ternaire	51
IV-3-c. L'alliage quaternaire	52
IV-3-d. L'alliage penternaire	52
IV-4. Les alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	52
IV-5. Détails de calcul	54
IV-6. Résultats et discussions	54
IV-6-1. Etude des composés binaires	54
IV-6-1-a. Les propriétés structurales	55
IV-6-1-b. Les propriétés électroniques	58
IV-6-2. Etude des alliages ternaires	61
IV-6-2-a. Propriétés structurales	61
IV-6-2-b. Propriétés électroniques	65

<i>IV-6-2-c. Propriétés thermodynamiques</i>	69
<i>IV-6-2-d. Propriétés thermiques</i>	73
<i>-Formalisme du modèle quasi-harmonique de Debye</i>	73
<i>1-Effet de T et P sur le paramètre du réseau</i>	75
<i>2-Effet de T et P sur le module de compressibilité</i>	76
<i>3-La température de Debye</i>	78
<i>4-Les capacités calorifiques C_V et C_P</i>	79
<i>5-Le coefficient de dilatation thermique</i>	81
<i>6-L'entropie du système</i>	82
<i>IV-6-3. Etude des alliages quaternaires</i>	83
<i>a. Paramètre de maille et module de compressibilité</i>	83
<i>b. Le gap énergétique</i>	86
<i>c. L'énergie de formation</i>	87
<i>d. Propriétés thermiques</i>	89
<i>e. Etude du quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté aux substrats GaAs et CdS</i>	
92	
<i>Références</i>	97
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE</i>	99

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure (I-1)	La maille zinc blende et sa projection sur l'une des faces	10
Figure (I-2)	Première zone de <i>Brillouin</i> pour la structure zinc blende	11
Chapitre II		
Figure (II-1)	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité <i>DFT</i>	32
Chapitre III		
Figure III-1	Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles	37
Figure III-2	L'organigramme des programmes du code <i>WIEN2K</i>	47
Chapitre IV		
Figure IV-1	Variation de l'énergie totale E avec le volume V pour les composés ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$ en utilisant l'approximation <i>WC-GGA</i>	57
Figure IV-2	Structure de bande des composés ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$ en utilisant l'approximation <i>mBJ</i>	60
Figure IV-3	Variation du paramètre du réseau a en fonction de la concentration x pour les alliages ternaires ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x}	64
Figure IV-4	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x pour les alliages ternaires ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x}	64
Figure IV-5	Variation du gap énergétique E_g en fonction de la concentration x pour les alliages ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x} calculés par la <i>mBJ</i> et la <i>EVGGA</i>	67
Figure IV-6	Diagramme de phase $T-x$ des alliages ternaires ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x}	71, 72
Figure IV-7	Variation du paramètre du réseau avec la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	76
Figure IV-8a	Variation du module de compressibilité en fonction de la	77

	température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	
Figure IV-8b	Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à diverses températures de l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	77
Figure IV-9a	Variation de la température de <i>Debye</i> en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	78
Figure IV-9b	Variation de la température de <i>Debye</i> en fonction de la pression à différentes températures pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	79
Figure IV-10	Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	80
Figure IV-11	Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	81
Figure IV-12	Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	82
Figure IV-13	Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	83
Figure IV-14	Contour des paramètres du réseau $a(\text{Å})$ en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	85
Figure IV-15	Contour des modules de compressibilité $B(GPa)$ en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	86
Figure IV-16	Variation du gap énergétique $E_g(eV)$ en fonction des concentrations x et y des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ en utilisant l'approximation <i>mBJ</i>	88
Figure IV-17	Contour de l'énergie de formation (<i>mRyd/cellule</i>) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	88
Figure IV-18	Variation du paramètre de réseau avec la température à différentes pressions pour l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	90
Figure IV-19	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à diverses pressions pour l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	90
Figure IV-20	Variation de la température de <i>Debye</i> Θ_D avec la température à différentes pressions pour l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	91
Figure IV-21	Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à diverses pressions pour l'alliage quaternaire	91

	$Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.	
Figure IV-22	Structures de bande de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}/CdS$ pour les concentrations $x=0.45$; $x=0.70$; $x=0.90$ calculée par la <i>EV-GGA</i>	94
Figure IV-23	Structures de bande de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}/GaAs$ pour les concentrations $x=0.04$; $x=0.40$; $x=0.60$ calculée par la <i>EV-GGA</i>	95
Figure IV-24	Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté au substrat <i>GaAs</i> , en fonction de la composition x calculé par la <i>EV-GGA</i>	96
Figure IV-25	Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté au substrat <i>CdS</i> , en fonction de la composition x calculé par la <i>EV-GGA</i>	96

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I-1	Classification des éléments de nos alliages dans le tableau périodique de <i>Mendeleïev</i>	08
Tableau I-2	Nombre atomique et configuration électronique des éléments étudiés	09
Tableau I-3	Paramètres cristallins des composés <i>ZnS</i> , <i>ZnSe</i> , <i>CdS</i> et <i>CdSe</i>	10
<i>Chapitre IV</i>		
Tableau IV-1	Classification des alliages $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	53
Tableau IV-2	Paramètres de maille et module de compressibilité des composés binaires <i>ZnS</i> , <i>ZnSe</i> , <i>CdS</i> et <i>CdSe</i> à l'équilibre	56
Tableau IV-3	Energies des gaps directs $E_g(eV)$ des composés <i>ZnS</i> , <i>ZnSe</i> , <i>CdS</i> et <i>CdSe</i>	59
Tableau IV-4	Paramètre de maille a et module de compressibilité B des alliages ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x} à différentes concentrations	62
Tableau IV-5	Les gaps énergétiques directs $E_g(eV)$ des alliages ternaires ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x}	66
Tableau IV-6	Paramètre de désordre $b(eV)$ du gap énergétique de l'alliage ZnS_xSe_{1-x} calculé par la méthode de <i>Zunger</i> et ajusté par l'équation quadratique	69
Tableau IV-7	Paramètres de maille $a_0(\text{Å})$ et modules de compressibilité $B(GPa)$ en fonction des concentrations x et y pour les alliages $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$	84
Tableau IV-8	Les gaps d'énergie $E_g(eV)$ des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$	87

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'immense évolution de la technologie des composants dans ces dernières années joue un rôle moteur et primordial dans le développement de l'électronique, l'informatique, l'optique...etc. La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques qui règnent dans les matériaux confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues. Parmi ces matériaux, on trouve les semi-conducteurs qui forment la base de tous les circuits actifs actuels analogiques et numériques des différents dispositifs.

L'alliage des semi-conducteurs est devenu une bonne stratégie qui peut être appliquée pour produire des matériaux présentant des caractéristiques très intéressantes dont la plus importante est la diversité des énergies de gap. Ces alliages de rendements quantiques à haute émission, à faible *turn-on* tensions et à grande efficacité de conversion d'énergie sont largement utilisés pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques comme les lasers à semi-conducteurs et les détecteurs de rayonnement magnétiques.

Les semi-conducteurs alliages *III-V* et *II-VI* sont utilisés pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques, les détecteurs, les capteurs, les actionneurs [1,2]. Les transistors et les hétérojonctions qui demandent la très grande vitesse, le faible bruit et le haut gain sont réalisés par ces matériaux [1,3-5]. Les alliages ternaires et quaternaires *II-VI* présentent des larges gaps et ils sont adaptés aux substrats *III-V* pour améliorer la stabilité et prolonger la durée de vie des dispositifs optoélectroniques opérant depuis la région spectrale bleu-vert jusqu'à celle de l'ultraviolet [6,7]. Le gap énergétique est l'un des principales caractéristiques qui décide le domaine d'application des matériaux raison pour laquelle beaucoup d'efforts sont réalisés pour former des ternaires et des quaternaires avec les gaps désirés. En plus, l'amélioration de la performance des dispositifs optoélectroniques est obtenue par la minimisation des potentiels de contact et le bon accord de maille en formant des alliages *III-V* et *II-VI*. Par l'alternance des compositions des constituants de l'alliage, on réalise le matériau qui convient à l'application voulue.

Les alliages quaternaires sont moins utilisés à cause de la complexité de leurs calculs théoriques et la difficulté de réaliser la stœchiométrie convenable expérimentalement. Et pourtant de nombreuses recherches expérimentales sont rapportées pour les alliages $In_xAl_{1-x}As_ySb_{1-y}$ et $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$. La croissance du quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ sur le substrat *GaAs* est faite par l'épitaxie à jets moléculaires métalorganiques *MOMBE* et l'épitaxie à phase de vapeur métalorganique *MOVPE* pour mesurer le gap énergétique et d'autres paramètres

optiques [8,9]. L'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté au substrat $GaAs$ a été proposé aux diodes laser opérant dans la région spectrale qui s'étend du bleu-vert à l'ultraviolet [10]. *Paliwal et al* [11] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages $Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y}$ adaptés aux substrats $GaAs$ et InP en utilisant *la méthode empirique du pseudo potentiel EPM*. *Boukourt et al* [12] ont fait une étude électronique et optique de cet alliage adapté à $GaAs$ et $ZnSe$ en employant la méthode *EPM* couplé à l'approximation *VCA (Virtual Crystal Approximation)*.

Tant qu'il n'y a pas assez d'études théoriques sur les quaternaires en général et l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ en particulier, nous présentons ce travail qui est une étude des propriétés structurales, électroniques et thermiques de cet alliage. Le contenu de ce manuscrit est divisé en quatre chapitres principaux. Le premier chapitre est une présentation des matériaux étudiés, des travaux concernant leurs applications et des informations cristallographiques. Le second chapitre est destiné aux fondements de *la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT* et les améliorations qu'a subi *l'énergie d'échange et de corrélation*. On a abordé dans le troisième chapitre le principe de *la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)*, avec une brève description du code de simulation *WIEN2K* qui est son implémentation. Enfin, les résultats obtenus et leurs discussions sont exposés dans le quatrième chapitre, accompagnés d'une comparaison à d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Références

- [1] S. Adachi, Properties of Semiconductor Alloys Group IV, III-V and II-VI semiconductors, John Wiley & sons. West Sussex, UK, (2009).
- [2] A. Berghout, A. Zaoui, J. Hugel, M. Ferhat, Phys. Rev. B 75, 205112 (2007)1-9.
- [3] A. Waag et al. J. Appl. Phys. 80 (1996) 792-796
- [4] S. Oshiba, S. Mätoba, M. Kawahaya, Y. Kawal, IEEE, J. Quant. Electr, QE-23, (1987) 738.
- [5] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, Appl. Phys. Rev. 89, (2001) 5815-5874.
- [6] M. Munoz, H. Lu, X. Zhou, M. C. Tamargo, F. H. Pollak, Appl. Phys. Lett. 83(2003) 1995-1997.
- [7] C. -H. Hsieh, Y. -S, Huang, C. -H. Ho, K.K. Tiong, M. Munoz, O. Maksimove, M. C. Tamargo, Jap. J. Appl. Phys. 43, (2004) 459-466.
- [8] K. Ichino, T. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita, J. Cryst. Growth, 117, (1992) 527-531.
- [9] S. Fujita, Y. Kawakami, Physica B 191, (1993) 57-70.
- [10] Y. A. Yamazue, et al., Appl. Phys. 19, (1980) 1473.
- [11] U. Paliwal, R. K. Kothari, K. B. Joshi, Superlattices and Microstructures 51, (2012) 635-643.
- [12] A. Boukourt, B. Abbar, H. Abid, M. Sehil, Z. Bensaad, B. Soudini, Materials chemistry and physics 82, (2003) 911-920.

CHAPITRE I

LES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

I-1. Introduction

La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques conduisaient les chercheurs et les industriels à élaborer des matériaux selon les caractéristiques voulues. Parmi ces matériaux, on trouve les semi-conducteurs *II-VI* qui sont composés par les éléments qui appartiennent aux groupes *II* et *VI* du tableau périodique de *Mendeleïev*, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs *III-V* et *IV*. Quand on passe des semi-conducteurs du groupe *IV* aux semi-conducteurs du groupe *III-V* (et de même pour *II-VI*), les liaisons deviennent de plus en plus ioniques à cause du transfert de charge électronique de l'atome du groupe *III* (et du groupe *II*) à l'atome du groupe *V* (à celle du groupe *VI* pour les semi-conducteurs *II-VI*). La plupart des semi-conducteurs *II-VI* se caractérisent par un gap énergétique supérieur à 1eV , sauf les *chalcogénures* de mercure. Les semi-conducteurs *II-VI* à large bande interdite sont adaptés pour des applications optoélectroniques depuis la région du spectre bleu jusqu'à près de celui de l'ultraviolet [1].

I-2. Les composés ZnS et ZnSe et leur alliage ZnSSe:

Les *chalcogénures* à base de zinc appartiennent à la famille des semi-conducteurs *II-VI*. Ces matériaux ont un considérable intérêt théorique comme expérimental dans les dernières années à cause de leur utilisation comme matériaux de base pour les émetteurs de lumière, les diodes lasers, les détecteurs *IR* et les dispositifs photovoltaïques[2]. *ZnS* et *ZnSe* sont largement appliqués en électronique et en optoélectronique [3-6]. *ZnS* et *ZnSe* se cristallisent dans la structure zinc-blende et ils sont caractérisés par un gap énergétique direct et large qui atteint 3.68eV pour *ZnS* [7] et 2.69eV pour *ZnSe* [7], raison pour laquelle les chercheurs se sont intéressés à ces composés et leur alliage ternaire *ZnSSe* pour améliorer la performance des dispositifs optoélectroniques et photoniques. Beaucoup de travaux se sont faits pour obtenir le convenable gap en dopant le composé *ZnSe* par le soufre pour avoir l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{S}_x\text{Se}$ à différentes concentrations et ainsi à diverses caractéristiques [8-11]. $\text{Zn}_{1-x}\text{S}_x\text{Se}$ est employé pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques [12-16].

I-3. Les composés CdS et CdSe et leur alliage CdSSe:

Les *chalcogénures* de cadmium appartiennent aussi aux composés semi-conducteurs *II-VI*. Ces importants matériaux ont développé la technologie des dispositifs notamment les cellules solaires, les transistors à couches minces de grande efficacité et les diodes émetteurs

[17,18]. Ils sont appliqués aussi avec succès pour les photo-détecteurs, les amplificateurs, les lasers et les cellules photo-électrochimiques [19]. Ces matériaux sont caractérisés par leurs différents degrés de liaisons : covalente, ionique et métallique. CdS et $CdSe$ se cristallisent dans différentes structures cristallines (zinc blende et wurtzite). Leur alliage ternaire $CdSSe$ est aussi un très intéressant semi-conducteur. Il est largement utilisé dans les domaines des : filtres, l'holographie, les guides d'ondes optiques et les capteurs de température [20-27]. Les couches minces fabriquées par le matériau $CdSSe$ sont préparées par des techniques variées : évaporation sous vide, électro-déposition, évaporation thermique, dépôt en bain chimique...etc [28-31].

I-4. Les ternaires $ZnCdS$ et $ZnCdSe$

Les alliages ternaires des composés *II-VI* ont un grand intérêt pour les chercheurs à cause de leur supérieure performance, leur grande stabilité et leurs gaps accordables. Toutes ces propriétés sont fortement demandées pour les diodes émetteurs de lumière (*LEDs*) [32,33] et les dispositifs à énergie solaire [34,35]. Les couleurs d'émission des alliages ternaires $ZnCdS$ [36,37] et $ZnCdSe$ [38-41] points quantiques peuvent être effectivement contrôlées en variant la concentration de leurs constituants. Ce sont des attractifs matériaux qui possèdent des accordables larges gaps qui couvrent la région visible du spectre.

I-5. L'alliage quaternaire $ZnCdSSe$

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'étude des matériaux semi-conducteurs capable d'opérer dans la gamme optique de courte longueur d'onde. Le principal but de ces efforts est de fabriquer des diodes lasers et émetteurs de lumière qui englobent toute la région visible du spectre. Les alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires se sont utilisés pour atteindre cet objectif. L'alliage quaternaire $ZnCdSSe$ est l'un de ces semi-conducteurs. Il est constitué à partir des quatre composés ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$. Pour diversifier les caractéristiques de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$, on fait varier la concentration x du cadmium et y du soufre. Ce quaternaire avait été développé, sur le *GaAs* comme substrat, de haute qualité en utilisant la technique *MOMBE* (*metal organic molecular beam epitaxy*) [42]. L'alliage $ZnCdSSe$ a été employé pour la fabrication des diodes lasers opérant depuis la région spectrale du bleu-vert jusqu'à l'ultraviolet [43].

I-6. Les transitions de phase

Les composés ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$ se cristallisent dans les deux structures zinc-blende et hexagonale mais ils sont plus stables dans la structure zinc-blende. Comprimé à une haute pression, la plupart des composés $II-VI$ subissent une transition de la structure tétraédrique à la structure $NaCl$ [44,45]. La phase $NaCl$ ($B1$) s'avère un semi-conducteur de gap indirect [46,47], c'est ce qui a été confirmé par des calculs de premier principe [48].

I-7. La configuration électronique des composés étudiés

Les systèmes $Zn-VI$ et $Cd-VI$ sont des matériaux constitués du *zinc* et du *cadmium* qui se trouvent dans la colonne IIB et d'un chalcogène de la colonne VI qui est soit le soufre, soit le sélénium ou bien le tellure, comme c'est montré dans le tableau suivant :

II-A	II-B	III-A	IV-A	V-A	VI-A
Be ⁴		B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸
Mg ¹²		Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶
Ca ²⁰	Zn³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴
Sr ³⁸	Cd⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²
Ba ⁵⁶	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴

Tableau (I-1): Classification des éléments de nos alliages (notés en gras) dans le tableau périodique de *Mendeleïev*.

Le tableau (I-2) montre le nombre atomique et la configuration électronique de chacun des éléments qui constituent nos alliages. Le *zinc* et le *cadmium* (appartenant à la colonne II) possèdent deux électrons de valence (provenant de la dernière orbitale s), tandis que le *soufre* et le *sélénium* (qui appartiennent à la colonne VI) en possèdent six qui se trouvent dans les dernières orbitales s et p (2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p) c'est-à-dire 8 électrons pour chaque couple d'élément $II-VI$ ce qui est le cas pour tout semi-conducteur ($IV-IV$, $III-V$, $II-VI$). Les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II ; alors les électrons de l'orbitale $4s$ du zinc passent vers l'orbitale $3p$ du soufre formant ainsi les ions Zn^{++} et S^{-} .

Elément	Symbole	Nombre atomique	Configuration électronique
Zinc	Zn	30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s²
Cadmium	Cd	48	[Kr] 4d ¹⁰ 5s²
Soufre	S	16	[Ne] 3s²3p⁴
Sélénium	Se	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s²4p⁴

Tableau (I-2) : Nombre atomique et configuration électronique des éléments étudiés (en gras on voit les dernières orbitales qui contiennent les électrons de valence).

I-8. Structure cristallographique

La structure cristalline décrit l'arrangement des atomes dans un cristal. Celui-ci se répètent périodiquement dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. La structure cristalline de nos semi-conducteurs binaires *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe* est de type zinc blende (*sphalérite*) comme c'est schématisé dans la figure (I-1). La structure zinc blende est constituée de deux sous réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, d'arête a , l'un représente l'élément *II* (*Zn* ou *Cd*), l'autre est l'élément *VI* (*S* ou *Se*), décalé l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale principale du cube élémentaire. Ce décalage vaut un quart de cette diagonale.

La maille élémentaire contient quatre atomes répartis selon la symétrie cubique du groupe d'espace $F4 3m (Td)$. Elle forme un environnement tétraédrique semblable à celui du diamant, sauf qu'ici chaque atome d'un élément donné est entouré par quatre atomes du deuxième élément. On note que la structure zinc blende a un taux de capacité d'environ 34% : il s'agit du taux de remplissage. Raison pour laquelle on la considère comme une structure ouverte qui permet l'insertion d'atomes légers.

Les paramètres cristallins relatifs aux composés binaires *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe* et utilisés dans nos calculs sont notés dans le tableau (I-3).

Le composé	Le paramètre cristallin $a(\text{Å})$
ZnS	5.409 [49]

ZnSe	5.668 [49]
CdS	5.818 [50]
CdSe	6.050 [50]

Tableau (I-3) : Paramètres cristallins des composés *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe*.

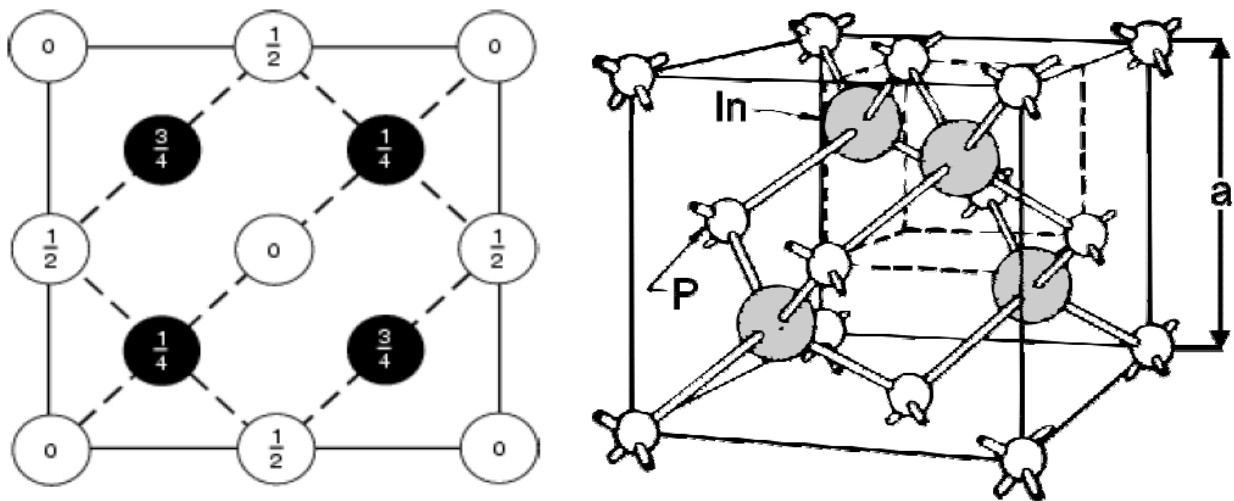


Figure (I-1) : La maille zinc blende et sa projection sur l'une des faces.

I-9. La première zone de Brillouin

La zone de *Brillouin* représente la cellule unitaire, du matériau étudié, dans le réseau réciproque et de ce fait elle joue un grand rôle dans l'étude des propriétés électroniques des semi-conducteurs.

Une zone de *Brillouin* est l'équivalent de la maille élémentaire de *Wigner Seitz* dans le réseau réciproque. La première zone de *Brillouin* d'un atome représente le plus petit volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins [51]. L'importance de cette première zone provient de la description en ondes de *Bloch* des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone.

La forme de la première zone de *Brillouin* change selon la structure cristalline du matériau étudié. Pour la structure zinc blende, tant que le réseau est cubique à faces centrées, les limites de la zone de *Brillouin* sont déterminées par huit plans médiateurs en constituant ainsi un octaèdre tronqué, figure (I-2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de grande importance, appelés les points et les lignes de hautes symétrie et qui peuvent être décrits à partir de la théorie des groupes.

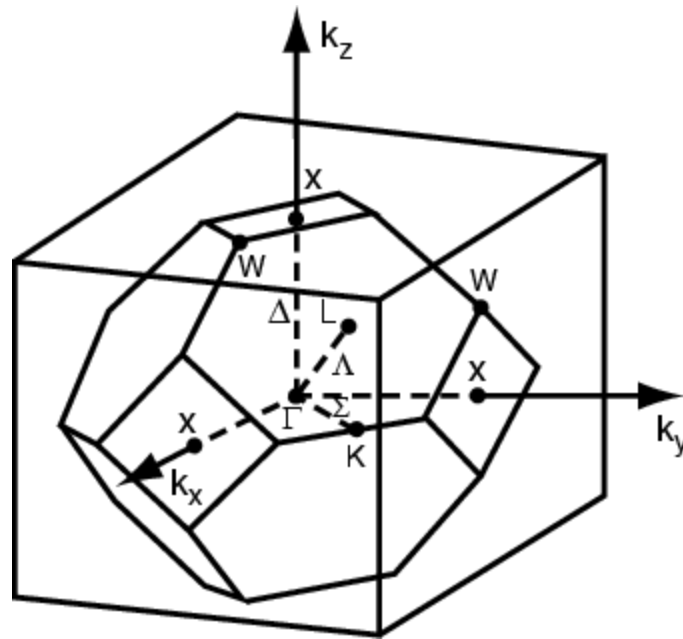


Figure (I-2) : Première zone de *Brillouin* pour la structure zinc blende [51].

I-9-1. Les points de haute symétrie

Γ : C'est le point qui représente le centre de la première zone de *Brillouin* de coordonnées $k_{\Gamma} (0,0,0)$.

X : Ce point indique 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, soient :

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

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

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

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

$$k_l = \frac{2\pi}{a} (l, l, l)$$

W : Ce point est situé sur l'un des sommets des faces carrées, ses coordonnées sont :

$$k_w = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1)$$

Z : C'est un point qui se trouve sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

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

I-9-2. Les lignes de haute symétrie

Δ : C'est la ligne qui représente la direction $\langle 100 \rangle$, elle relie le centre Γ au point **X**.

Σ : Cette ligne appartient au plan de symétrie $k_x=k_y$ ou $k_y=k_z$ ou $k_x=k_z$.

Λ : C'est une ligne indiquant 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.

Références :

- [1] W. Imajuku, M. Takahashi, J. Appl. Phys. (1995) 34.
- [2] F. Boutaiba et al, Superlattices Miceostruct. 46(2009) 823,.
- [3] T. V. Prevenslik, J. Lumin. 87(2000) 1210,.
- [4] T. Yamamoto et al, Physica, B 308(2001) 916,.
- [5] Y. Zhu and Y. Bando, Chem. Phys. Lett. 377 (2003) 367.
- [6] S. B. Mirov, Opt. Lett., 27(2002) 909.
- [7] F. Janetzko and K. Jug, J. Phys. Chem., A 108(2004) 5449.
- [8] H. Xu et al, Adv. Mater. 20(2008) 3294.
- [9] M. Wang et al, Adv. Mater. 19 (2007) 4491.
- [10] A. A. El-Shazly et al, Appl. Phys., A 36(1985) 51.
- [11] V. Kumar and T. P. Sharma, Opt. Mater. 10 (1998)253.
- [12] J. S. Kim et al, Solid State Commun, 100(1996) 817.
- [13] B. J. Wu et al Appl. Phys. Lett, 68(1996) 379.
- [14] J. Han et al, Eds II-VI blue /green light emitters : device physics and epitaxial growth, semiconductors and semimetals, **44**(1997) 17.
- [15] M. Godlewski et al, J. Lumin. 102(2003) 455.
- [16] D. Shen et al, J ; Mater. Sci. Lett. 22(2003) 483.
- [17] C. E. Hurwitz, Appl. Phys. Lett. 8 (1966)121.
- [18] F. H. Nicoll, Appl. Phys. Lett. 9(1966) 13.
- [19] S. Wei, S. B. Zhang, Phys. Rev. B 62(2000) 6944.
- [20] F. I. Ezema and R. U. Osuji, Chalcogenide Lett., 4 (2007) 69-75.
- [21] M. Elisa, C. Vasiliu, J. Striber, D. Radua, J. H. Trodahlb and M. Dalley, J. Optoelectron. Adv. Mater., 8, (2006) 811-814.

- [22] C. Sifuentes, Y. Barmenkov, A. Strodumov, V. Filipov and A. Lipovskii, *Opt. Eng.*, 39, (2000) 2182-2186.
- [23] M. Ivanda, T. Bischof, G. Lermann, A. Materny and W. Kiefer, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 3116-3119.
- [24] G. P. Banfi, V. Degiorgio and H. M. Tan, *J. Opt. Soc. Am. B.* 12, (1995) 621-628.
- [25] N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith, *J. Appl. Phys.* 61, (1987) 5399-5410.
- [26] G. I. Stegeman and C. T. Seaton, *J. Appl. Phys.* 58, (1985) R57-R58.
- [27] R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, 73, (1983) 647-653.
- [28] Yu.V. Melelera, N. A. Redy Chev and G. F. Nevikor, *Inorg. Mater.*, 43, (2007) 455-465.
- [29] S. M. Rashwan, S. M. Abdul-Wahab and M. M. Mohammed., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 18, (2007) 575-585.
- [30] C. D. Lokhande, E. H. Lee, K. D. Jung and O. S. Joo. *Mater. Chem. Phys.*, 91, (2005) 399-403.
- [31] O. Yomamoto, T. Sasamoto and M. Inagaki. *J. Mater. Res.*, 13, (1998) 3394-3398.
- [32] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. H. Kan and U. U. Banin, *Science* 295(2002) 1506.
- [33] V. L. Colvin, M.C. Schlamp and A. P. Alivisatos, *Nature* 370 (1994) 354.
- [34] L. Chen, L. Tuo, J. Rao and X. Zhou, *Mater. Lett.* 124 (2014)161.
- [35] T. Xu, F. Zou, Y. Yu and J. Zhi, *Mater. Lett.* 96 (2013) 8.
- [36] L. P. Deshmukh, C. B. Rotti and K. M. Garadkar, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 45.
- [37] W. K. Bae, M. K. Nam, K. Char and S. Lee, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5307.
- [38] Y. Zheng, Z. Yang and J. Y. Ying, *Adv. Mater.*, 19 (2007)1475.
- [39] X. Zhong, M. Han, Z. Dong, T. J. White and W. Knoll, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 8589.

- [40] K. G. Sonawane, K. R. Patil and S. Mahamuni, *J. Lumin.*, 135 (2013)154.
- [41] F. Gao, Y. Liu, Y. Fan and D. Zhao, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15(2014) 055001.
- [42] Y. A. Yamazue, et al., *Appl. Phys.* 19 (1980) 1473.
- [43] K. Ichino, T. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita, *J. Cryst. Growth*, 117 (1992) 527-531.
- [44] P. L. Smith and J. E. Martin, *Phys. Lett.* 19 (1965) 541.
- [45] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53, 11(1996) 425.
- [46] S. Ves, U. Schwarz, N. E. Christensen, K. Syassen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9113.
- [47] Y. H. Zhou, A. J. Campbell and D. L. Heinz, *J. Phys. Chem. Solids* 52(1991) 821.
- [48] J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7903.
- [49] H. Okuyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57(1998) 2257.
- [50] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss (Eds), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Landolt-Borstein, vol.17, Springer, Berlin, (1982).
- [51] C. Kittel. *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunode (1972).

CHAPITRE II

THÉORIE

DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

DFT

II-1. Introduction

Les matériaux étudiés dans ce travail sont des semi-conducteurs. L'étude d'un semi-conducteur ou tout solide commence par un cristal idéal étudié à l'échelle atomique à température $0^\circ K$. Un ensemble d'atomes (ou d'ions) qui prennent des positions précises et qui se répètent périodiquement pour constituer le matériau. L'étude est basée sur l'interaction entre les électrons entre eux et avec les noyaux.

Vue la légèreté des particules (électrons et noyaux), leur étude nécessite l'utilisation de la mécanique quantique, c'est-à-dire la résolution de l'équation de *Schrödinger* afin de déterminer l'énergie totale du système. Toutes les propriétés des matériaux peuvent être obtenues en ayant les outils informatiques appropriés pour résoudre leur problème de mécanique quantique. Cette dernière régit la structure électronique responsable des autres propriétés du solide : optiques, électriques, magnétiques, mécaniques...etc.

Les électrons et les noyaux forment un système à N corps très complexe, ce qui rend la résolution de l'équation de *Schrödinger* extrêmement difficile ou impossible. Différentes méthodes ont été proposées pour résoudre ce problème, celle qui a eu un grand succès et qui est devenue la plus utilisée est la *DFT* (*density functional theory*). Avec l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*, il est possible de décrire le système de particules (noyaux et électrons) à partir de données fondamentales : le paramètre du réseau et le numéro atomique des éléments.

II-2. Equation de Schrödinger

Pour savoir les propriétés électroniques d'un système, on doit déterminer son énergie interne E , donc il faut résoudre l'équation de *Schrödinger* qu'on écrit pour les états stationnaires :

$$H\psi = E\psi \quad (II - 1)$$

H est l'opérateur *Hamiltonien* qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux). E est l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde. L'*Hamiltonien* H est défini par :

$$H = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (II - 2)$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (II - 3)$$

Où M_i est la masse du noyau i à distance R_i .

V_{nn} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (II - 4)$$

V_{ne} est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (II - 5)$$

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

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (II - 6)$$

T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (II - 7)$$

Telle que m_e est la masse de l'électron qui se trouve à distance r_i .

II-3. Approximation de Born-Oppenheimer

Plusieurs approximations ont été introduites pour faciliter la résolution de l'équation de *Schrödinger* basées, en premier lieu, sur la diminution du nombre de particules du système étudié. La première d'elles est celle de *Born-Oppenheimer* [1]. Elle consiste à séparer les mouvements des noyaux (vibrations du réseau) et des électrons c'est pourquoi elle est qualifiée adiabatique. En plus, comme les noyaux sont plus grands et plus lourds que les électrons, leur mouvement est donc plus lent ou négligeables par rapport à celui des électrons. Alors, on ne prend en compte que le mouvement des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires.

En appliquant cette approximation, on se débarrasse du terme d'énergie cinétique des noyaux. Le terme d'interaction entre les noyaux sera constant et deviendra nouvelle origine des énergies. De ce fait, l'*Hamiltonien* se réduit à :

- _ L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e .
- _ L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{ee} .
- _ Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ex} .

$$\text{Soit :} \quad H = T_e + V_{ee} + V_{ex} \quad (II - 8)$$

L'équation obtenue (II-8) est plus simple que l'originale (II-1), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de *Hartree* [2].

II-4. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation d'*Hartree* base sur l'hypothèse d'électron libres, c'est-à-dire qu'il considère que chaque électron évolue dans le champ créé par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (II - 9)$$

Cette équation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de *Pauli*. L'approximation de *Hartree-Fock* a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Il s'agit d'une fonction d'onde multiélectronique exprimée comme un déterminant de *Slater* contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de *Pauli*.

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparues pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [3], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) s'avèrent bien plus adaptées.

II-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

C'est aux débuts de la mécanique quantique et avec les travaux de *Thomas* [4] et *Fermi* [5] qu'avait apparue l'idée d'utiliser la densité électronique au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock*. *Thomas* et *Fermi* ont essayé d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les résultats obtenus étaient inférieurs à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. En 1930 *Dirac* [6] a proposé d'ajouter un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de *Thomas-Fermi*. Le terme de *Dirac* provient de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons. Malgré cette amélioration, l'expression de l'énergie totale lui manque un terme supplémentaire qui doit inclure les effets de corrélation électronique. *Wigner* (1938) [7] a proposé un terme de l'énergie de corrélation.

En effet, l'idée de penser au système non homogène comme localement homogène pour le terme d'énergie cinétique est sensible pour les phases condensées. L'énergie totale est pauvre, le profil de densité diverge au voisinage du noyau et ne se dégrade pas exponentiellement à de grandes distances, et la structure à l'échelle atomique est absente.

Le modèle de *Thomas-Fermi* est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées.

II-5-1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* [8] : un système composé de N électrons qui circulent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} , soit :

$$H = T + U + V \quad (II - 11)$$

T et U sont l'énergie cinétique et la répulsion coulombienne électron-électron successivement. Le problème posé est comment exprimer le potentiel externe ?

Hohenberg et *Kohen* ont représenté V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité des électrons $\rho(r)$, par conséquent la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (II - 11)$$

Avec : $F[\rho] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (II - 12)$

$F[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité électronique indépendante du potentiel externe V_{ext} créé par les noyaux.

On note que *Hohenberg* et *Kohen* ont montré que la vraie densité de l'état fondamental est la densité qui minimise $E[\rho]$:

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (II - 13)$$

L'énergie totale de l'état fondamental est donnée par :

$$E(\rho) = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + T(\rho) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \quad (II - 14)$$

Où l'énergie d'attraction électron-noyau est représentée par le premier terme, $T(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons, le troisième terme représente l'énergie électrostatique de répulsion des électrons et $E_{xc}(\rho)$ s'appelle l'énergie d'échange et de corrélation. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques.

Malheureusement le théorème de *Hohenberg* et *Kohen* ne donne pas une expression bien définie de la fonctionnelle de l'énergie $E(\rho)$. Pour y remédier plusieurs approximations ont été rapportées sur la *DFT*.

II-5-2. Equations de Kohn et Sham :

La participation de *Kohn* et *Sham* [9] a donné à la théorie de la *DFT* un procédé pratique pour avoir la densité de l'état fondamental. Leur résolution repose sur l'idée suivante. Ils remplacent le système réel interactif par un système fictif non interactif, tout en gardant la même densité électronique. Les expressions de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont connues pour un système sans interaction. On note que les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohen* restent applicables pour un système fictif. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(r)]$ et par conséquent l'énergie totale pour un système interactif est exprimée comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (II - 15)$$

Tels que :

- $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant (énergie cinétique de Kohen et Sham) exprimée en fonction des orbitales de *Kohen* et *Sham* comme suit :

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int dr \varphi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \varphi_i(\vec{r}) \quad (II - 16)$$

- $E_H[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'Hartree qui représente l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons. Elle est décrite ici en fonction de la densité de charge, soit :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} \quad (II - 17)$$

- $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut le potentiel d'interaction *Coulombienne* des électrons avec les noyaux et celui des noyaux entre eux (eqs :(II-4) et (II-5)).

- $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation. C'est une fonctionnelle qui représente les interactions inter-électroniques (inconnue dans cette approche).

On note que le problème du système fictif non interactif (qui agit sur les deux termes les plus importants : l'énergie cinétique et le terme d'Hartree) est corrigé par l'addition de 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 d'Hartree à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$.

Les équations de *Kohen* et *Sham* sont des équations de Schrödinger d'un système fictif de N particules non interactives, soit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r}) \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad i = 1, \dots, N \quad (II - 18)$$

Avec ε_i l'énergie qui correspond à l'orbitale occupée $\phi_i(\vec{r})$ dite orbitale occupée de *Kohen* et *Sham*.

Le potentiel de *Kohen* et *Sham* $V_{eff}^{KS}(\vec{r})$, appelé aussi potentiel effectif est un potentiel externe local dans lequel circulent des fermions non interactifs :

$$V_{eff}^{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II - 19)$$

Le dernier terme représente le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}(\vec{r})$ donné par une fonctionnelle dérivée.

Enfin, la densité d'état $\rho(\vec{r})$ est donnée par une somme des orbitales occupées des N particules du système :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (II - 20)$$

Les équations de *Kohen* et *Sham* (II-8) se résolvent de façon auto-cohérente ; *i.e.* en commençant par une certaine densité initiale pour obtenir un potentiel $V_{KS}(\vec{r})$ qu'on utilise pour résoudre l'équation (II-15) et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, on calcule un nouveau potentiel effectif $V_{eff}^{KS}(\vec{r})$. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence est atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la densité initiale (correspondant au critère de convergence fixé).

II-5-3. L'énergie d'échange et corrélation

Les approximations de *Hohenberg*, *Kohen* et *Sham* ont facilité la résolution du problème électronique dans le formalisme de la *DFT* en résolvant le système des équations de *Kohen* et *Sham* d'une manière *self-consistance*. Il ne reste donc qu'essayer de construire une fonctionnelle expressive pour l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ou celle du potentiel associé $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Kohen et *Sham* ont rassemblé dans leur approche toutes les ignorances au sujet du problème multiélectronique dans le terme de l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible. En réalité, E_{xc} est beaucoup plus petite que E_{ne} , T_0 et E_H ; trois énergies qui déterminent de façon générale les propriétés des systèmes électroniques. Malgré ça, $E_{xc}[\rho]$ est encore une contribution importante tant que l'énergie de liaison de nombreux systèmes est d'environ la même grandeur que lui, de sorte qu'une description précise de l'échange-corrélation est essentielle pour la prédiction des propriétés de liaison [10].

Dans l'énergie d'échange et corrélation, on distingue trois types d'effets qui résultent des interactions entre les électrons : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange (appelé aussi la corrélation de *Fermi*) résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Ce qui correspond au principe d'exclusion de *Pauli* : deux électrons de même spin ne peuvent pas se retrouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en considération dans l'approximation d'*Hartree-Fock* où la fonction d'onde est représentée par le déterminant antisymétrique de *Slater*.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques. Il résulte de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$ (c'est pour cela qu'on l'appelle aussi la corrélation de *Coulomb*). Comme nous le savons très bien, la répulsion électrostatique empêche les électrons de se rapprocher les uns des autres. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour les électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est absent dans 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'électron.

On rappelle que l'énergie d'échange et corrélation contient aussi la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Enfin plusieurs approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange et de corrélation inclus dans $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Il en existe deux types : l'approximation de la densité locale *LDA* et l'approximation du gradient généralisé *GGA* ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

a. Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale *LDA* (*Local Density Approximation*) [11] est l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. L'idée principale que la *LDA* prend comme hypothèse est que l'énergie d'échange et corrélation est la même

dans un solide que dans un gaz d'électrons uniforme où la densité électronique est traitée localement, i.e. $\rho(\vec{r})$ est définie en un point \vec{r} et elle varie lentement avec ce point.

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation totale $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par électron $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dans un gaz supposé uniforme, soit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (II - 21)$$

A partir de $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, on peut obtenir le potentiel d'échange et corrélation d'une façon variationnelle comme suit :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta\{\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\}}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (II - 22)$$

La fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ et celle de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (II - 23)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et est donnée avec précision par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par *Dirac* [12]

$$E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_X \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II - 24)$$

$$\text{Et} \quad \varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_X \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (II - 25)$$

$$\text{Avec} \quad C_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{3/\pi} \quad (II - 26)$$

ε_X^{LDA} peut être exprimée en fonction de la distance inter-électrons moyenne r_s rayon de *Seitz*, défini en unité atomique :

$$r_s = \sqrt[3]{3/4\pi\rho} \quad (II - 27)$$

$$\text{On aura alors : } \varepsilon_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{9/4} \pi^2 \frac{1}{r_s} = -\frac{0,458}{r_s} \text{ (u. a)} \quad (II - 28)$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées [13], [14], [15]. ε_C^{LDA} a été estimée en premier par *Wigner* ainsi :

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho] = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \quad (II - 29)$$

Les résultats les plus précis sont basés sur la simulation quantique de *Monté-Carlo* qui a été effectuée par *Ceperly* et *Alder* [16], et était paramétrée par *Perdew* et *Zunger* [15] comme suit :

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (II - 30)$$

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} \quad r_s > 1 \quad (II - 31)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de *Kohen* et *Sham*[9], *Hedin* et *Lundqvist*[17] et *Perdew* et *Wang*[18].

On note qu'il existe une version de la *LDA* qui prend en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale *LSDA*, en conséquence l'énergie d'échange sera une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \rho(\vec{r})] dr \quad (II - 32)$$

$$\text{Avec } \varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{homo}(\rho(\vec{r})) \quad (II - 33)$$

L'approximation *LDA* donne généralement de bons résultats pour les propriétés de volume et des surfaces des systèmes ioniques, covalents et métalliques. Les résultats sont cependant moins bons pour les systèmes où l'inhomogénéité de la densité est plus forte comme c'est le cas pour les atomes, les molécules isolées ou sur une surface. Il est cependant connu que la *LDA* surestime les énergies de liaisons et sous-estime les gaps énergétiques. Ces erreurs proviennent du modèle du gaz d'électrons uniforme, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant très lentement.

b. Approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation *LDA* a négligé l'influence des variations de la densité autour d'un point \vec{r} sur l'échange-corrélation, seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Beaucoup d'approximations ont été apparues afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de la *LDA*. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité comme dans les approximations du gradient généralisé (*Gradient Generalized Approximation GGA*)[19-24]. L'amélioration est basée sur la distribution de la densité en ajoutant le terme de gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$, ce qui nous permet de représenter l'hétérogénéité de la densité électronique. Ainsi la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (II - 34)$$

Telle que $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. Comme dans la *LDA*, l'échange et la corrélation dans la *GGA* sont traitées séparément.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = E_X^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] + E_C^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (II - 35)$$

Dans l'approximation *GGA*, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$E_X^{GGA} \int \rho(r) \varepsilon_X^{hom}[\rho(r)] f(\zeta) d^3r \quad (II - 36)$$

Où ε_X^{hom} est l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électron et $f(\zeta)$ un facteur d'amélioration, avec ζ une variable sans dimension et qui est égale à :

$$\zeta = \frac{|\nabla\rho|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 \rho^{5/3}} \quad (II - 37)$$

Plusieurs fonctionnelles *GGA* sont utilisées dans les programmes de la *DFT*, on cite quelques-unes. Pour l'échange: *Becke* 1986[25], *Perdew* [26], *Becke* 1988[27], la *PBE* (*Perdew-Burke-Ernzerhof* 1996[28]). Pour la corrélation, on a les travaux de *Perdew*[25], *Perdew-Wang*[26] et *PBE*[28].

L'utilisation de la *GGA* a augmenté la précision des calculs en comparaison avec ceux réalisés par la *LDA*, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Elle tend à augmenter le magnétisme, à diminuer les énergies de cohésion et à augmenter les paramètres de maille. D'autres approches ont été proposées pour améliorer la *LDA* telles que

LDA+U[29] et *GW*[30]. Comme nous le verrons par la suite, nos calculs sont effectués par les dérivés de la *GGA* : *PBE-GGA*, *WC-GGA*, *EV-GGA* et *mBJ-GGA*. Nous allons en parler brièvement dans ce qui suit.

b-1. L'approximation PBE-GGA

Une des approximations utilisée dans la présente thèse est la *PBE-GGA* (*Perdew-Burke-ernzerhof*) [28] dont l'expression de l'échange est :

$$E_X^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] F_X(s) dr \quad (II - 38)$$

Avec $F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1+bs^2\kappa}$ est une fonction du radient réduit s .

$$\text{Et } s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}, \quad k_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho}$$

$$\kappa = 0.804 \quad \text{et} \quad b = 0.21951$$

La fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_C^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_C^{LDA} + H(r_s, t)] dr \quad (II - 39)$$

$$\text{Où } H(r_s, t) = \gamma \log \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\} \quad (II - 40)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp(-\varepsilon_C^{LDA}/\gamma) - 1]^{-1}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho}, \quad k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$$

$$\gamma = 0.031090690869 \quad \text{et} \quad \beta = 0.066724550$$

Les différents paramètres apparaissant dans ces équations sont déterminés à partir de diverses conditions. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire ces paramètres ont été données par *Perdew et al* [28].

b-2. L'approximation WC-GAA

Malgré la remarquable amélioration qu'a donné la *PBE-GGA*, l'approche qu'apparaissait récemment appelé *WC-GGA* (approximation *GGA* développée par *Z. Wu* et *R. E. Cohen*) [31] a présenté de meilleurs résultats notamment pour les propriétés structurales. *Wu et Cohen* ont proposé une nouvelle approximation *GGA* de la fonctionnelle d'énergie

d'échange, utilisée en combinaison avec l'approximation *PBE* de la fonctionnelle d'énergie de corrélation [28]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport à la *LDA* et la *PBE-GGA* notamment pour les paramètres de maille et le module de compressibilité des solides. L'approximation *WC-GGA* a des caractéristiques intéressantes principalement parce que c'est une approximation *GGA*.

b-3. L'approximation EV-GGA

Les deux approximations *LDA* et *GGA* ainsi que les dérivés de cette dernière : la *PBE-GGA* et la *WC-GGA* sous-estiment la valeur du gap énergétique. Cela est dû essentiellement au terme de corrélation qui est jugé trop simple. *Engel et Vosko* [32] ont essayé de résoudre ce problème. Ils ont montré que la *GGA* ne s'améliore pas par l'expansion du second ordre du gradient généralisé due dans la plupart du temps à l'annulation des erreurs locales, d'où la correction apportée au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme exacte de corrélation de *Hartree-Fock*. Cette nouvelle forme dite *EV-GGA* s'avère meilleure pour le calcul de l'énergie du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale.

b-4. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Les approximations *LDA* et *GGA* et ses dérivées ont donné de bons résultats pour les propriétés de l'état fondamental. Concernant la structure électronique, elles ont présenté une bonne évaluation qualitative, mais elles ont échoué de présenter une détermination quantitative des propriétés de l'état excité comme c'est le cas pour la bande interdite (le gap énergétique). En effet, ces approches sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour avoir de meilleurs résultats pour les calculs du gap, *Tran et Blaha* [33] ont proposé récemment l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson* [34] (d'où on l'appelle *modified Becke-Johnson mBJ*) dans la *DFT*. Le potentiel de *Becke-Johnson* s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{BJ}(r) = V_{X,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (II - 41)$$

Où $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$ est la densité électronique.

$t(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^*(r) \cdot \nabla \psi_i(r)$ est la densité de l'énergie cinétique.

$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)}(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2}x_\sigma(r)e^{-x_\sigma(r)})$ est le potentiel d'échange de *Becke et Roussel BR* [35], qu'avait été proposé pour modeler le potentiel de *Coulomb* créé par l'échange du trou.

$b_\sigma(r) = [x^3 e^{-\gamma(8\pi\rho)}]^{1/3}$ et x_σ peut être déterminé à partir d'une équation contenant ρ , $\nabla\rho$, ρ et t .

σ indique le spin.

D'abord, pour le potentiel d'échange *BR*, ils ont utilisé un potentiel de *Slater* v_x^{Slater} au lieu de V_x^{BR} . Pour les atomes, les deux potentiels sont presque identiques [35]. La modification principale de *Tran et Blaha* [33] se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle dans l'équation (II-41) pour une dépendance linéaire du gradient réduit $\nabla\rho/\rho$. Le paramètre c est donné par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \{ |\nabla\rho(r')| / \rho(r') \} d^3r' \right)^{1/2} \quad (II - 42)$$

Où α et β sont des paramètres libres et ont comme valeurs -0.012 et $1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$ respectivement [36], et V_{cell} est le volume d'une cellule unitaire. Le potentiel modifié *BJ* (de l'équation II-41) prendra donc la forme améliorée suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (II - 43)$$

Généralement, le gap augmente avec le paramètre c [36]. Plus de détails sur ce potentiel sont mentionnés dans la référence [36].

En conclusion, l'approximation *mBJ* fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [37], contrairement aux approximations *LDA* et les *GGA*s qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par la *mBJ* couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps (ex. le gap de *Ne* qui vaut 22 eV) [33]. On note que le potentiel modifié de *Becke et Johnson(BJ)* est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange *BJ* a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code *WIEN2K* [37,38](voir le chapitre suivant) accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé depuis une des versions de la *GGA* (dans nos calculs, nous avons utilisé celui de la *PBE-GGA*).

II-5-4. Résolution des équations de Kohen-Sham

Une fois l'énergie d'échange-corrélation obtenue, on calcule l'énergie totale du système selon l'équation (II-15). Puis, on minimise cette énergie en utilisant des algorithmes qui diagonalisent la matrice *hamiltonienne* par itérations successives. Pour faire cela, on est obligé de passer par la résolution des équations de *Kohen-Sham* (II-18) qui nécessite, comme premier pas, le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire des orbitales de *Kohen-Sham* qui s'écrivent sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II} - 44)$$

Où les fonctions $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohen-Sham* nous donne les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs, on résout les équations de *Kohen-Sham* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin*. Cette résolution se fait, comme c'est indiqué au-dessus, d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent schématisé par l'organigramme de la figure (II-1). On débute par l'injection d'une densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II} - 45)$$

Telles que H est la matrice *hamiltonienne* et S la matrice de recouvrement. Ensuite, une nouvelle densité de charge ρ_{out} est calculée en utilisant la densité de charge totale obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-20).

Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II} - 46)$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Cette procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

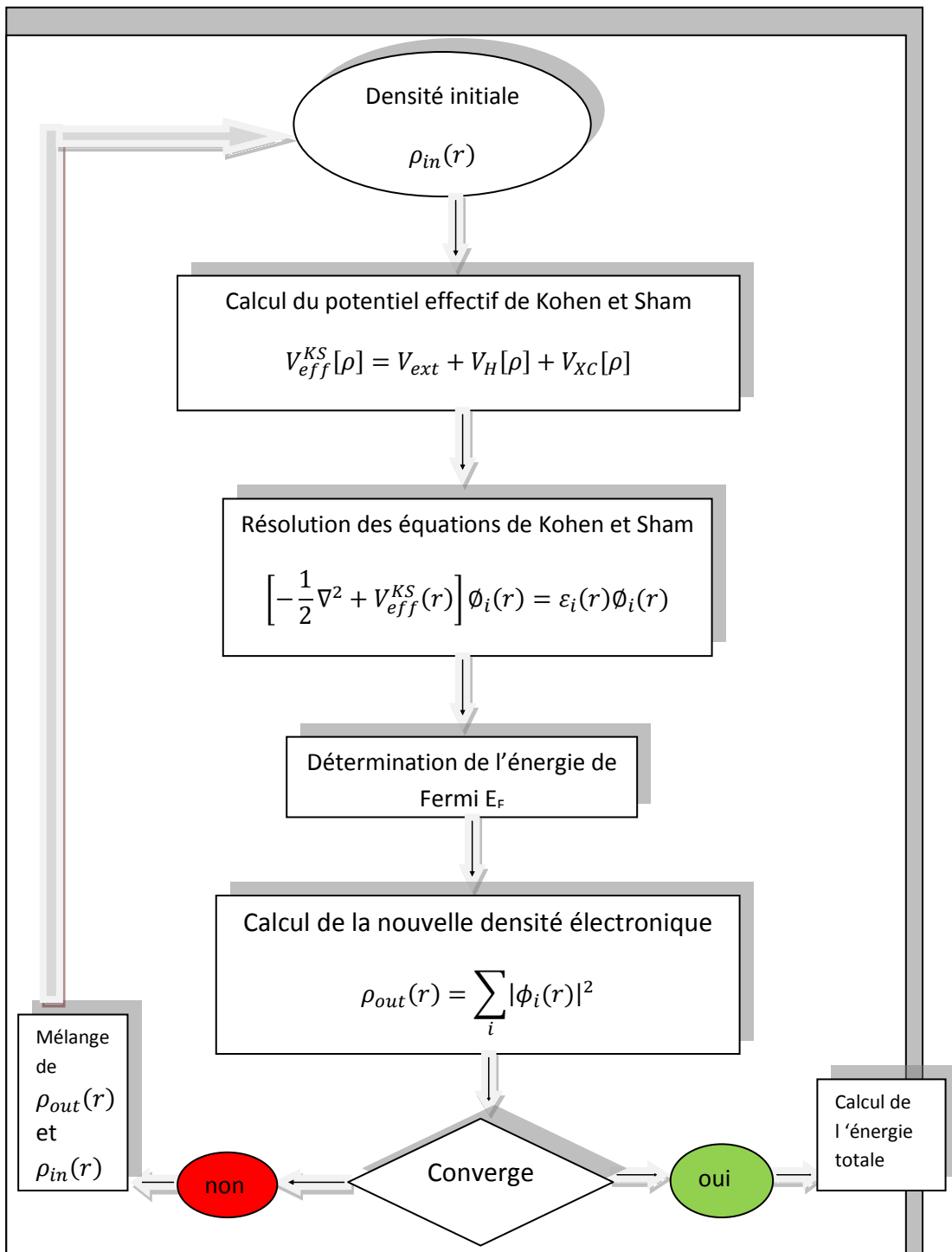


Figure (II-1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*.

Références

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927)457.
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [3] Szabo, A. Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publishing.
- [4] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26, (1930)376.
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, (1928) 73.
- [6] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [7] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 678.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohen, *Phys. Rev. B* 136, (1964)864.
- [9] W. Kohen and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* 140, (1965) 1133.
- [10] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to DFT*. Second Edition (Wiley -VCH Verlag, Germany 2001).
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [12] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [13] U. Van. Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5(1972) 1629.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [16] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B 23 (1980).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, (1971) 2064.
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244.
- [19] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8822.
- [20] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34, (1986) 7406.

- [21] A. P. Becke, Phys. Rev. A 38, (1988) 3098.
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33, (1986) 8800.
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.
- [24] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [25] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 84 (1986) 4524.
- [26] J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids, P. Ziesche et H. Eschrig (Ed.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [27] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 1988.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [29] V.I.Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 44, (1991) 943.
- [30] G. Onida, L. Reining, R. Del Sol and W. Andreoni, Phys. Rev. Lett. 75, (1995) 818.
- [31] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, (2006) 235116.
- [32] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [33] Tran F, Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. Phys. Rev. Lett. 102, (2009)226401-226404.
- [34] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. J. Chem. Phys.;124; (2006)221101-221104.
- [35] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39, (1989) 3761.
- [36] Koller D, Tran F, Blaha P. Merits and Limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, Phys. Rev. B83, (2011) 195134-195144.
- [37] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phys. Condens. Mater 19, (2007) 196208.
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, 2008).

CHAPITRE III

La méthode des Ondes Planes

Augmentées et Linéarisées FP-LAPW

et

Code de simulation

WIEN2K

III-1. Introduction

Une fois les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de *Kohn et Sham*. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui circulent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* se fait par plusieurs méthodes numériques. Nous basons notre étude, dans ce chapitre, sur les concepts fondamentaux de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées [1]. Cette dernière est une technique utilisée pour résoudre les équations *Kohn et Sham* de la *DFT*. En effet, diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides : les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales, les méthodes semi-empiriques où on doit utiliser dans les calculs plus des données fondamentales, des résultats expérimentaux, et finalement, les méthodes empiriques dont les calculs ne peuvent être effectués que par des résultats expérimentaux.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes *ab-initio* basées sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans paramètres ajustés sur l'expérience. Ces méthodes sont dites de premiers principes car leurs calculs sont faits à partir des premières informations qu'on a sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui constituent le solide. Parmi ces méthodes on trouve la *LCAO* [2,3], *OPW* [3,4], *APW* [5]...etc. Les méthodes qui ont permis de gagner beaucoup de temps de calcul, sont les méthodes linéarisées de *Andersen* [1] : Ondes planes augmentées et linéarisées (*LAPW*) et orbitales « *Muffin-Tin* » linéarisées (*LMTO*).

III-2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées *LAPW* (*linearized augmented plane wave*), développée par *Andersen* [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite : méthode des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par *Slater* [3-8]. Pour bien comprendre la méthode *LAPW*, il faut savoir d'abord les principes sur lesquels repose la méthode *APW* qu'elle en dérive.

III-2-1. La méthode APW

En 1937, Slater [5] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé ». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes:

- Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et ils varient fortement au voisinage du noyau.
- Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses (approximation *muffin-tin*).

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons R_{MT} et une région interstitielle (figure III-1). De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon R_{MT} et des ondes planes dans la région interstitielle.

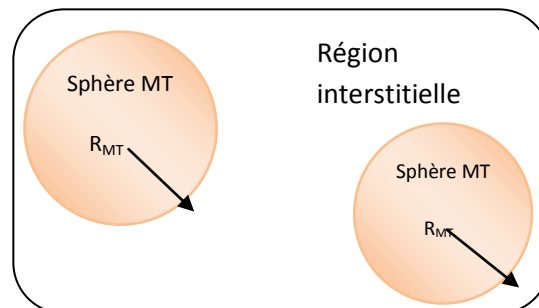


Figure III-1. Division de la cellule unitaire en sphères atomiques et régions interstitielles.

D'après l'approximation *muffin-tin*, la fonction d'onde $\varphi(r)$ est de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \varphi(r) = \sum_{l,m} A_{l,m} U_l(r) Y_{l,m}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère } R_{MT} \quad (III - 1) \\ \varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & \text{hors de la sphère } R_{MT} \quad (III - 2) \end{array} \right.$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, $A_{l,m}$ et C_G sont des coefficients de développement,

$Y_{l,m}(r)$ sont les harmoniques sphériques et $U_l(r)$ la solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad III - 3$$

$V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel *Muffin-Tin*) et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [6] comme c'est montré dans l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad III - 4$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

Slater considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant, c'est-à-dire dans la région interstitielle, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad III - 5$$

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*. Les fonctions d'indice G deviennent ainsi compatibles aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient donc des ondes planes augmentées *APW*. Les fonctions *APW* sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* pour les énergies E_l seulement. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G , ce qui signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Le problème de la méthode *APW* est qu'on trouve dans le dénominateur de la fonction $U_l(R_{MT})$, le paramètre E_l qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère *MT*, entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*, les plus répandues sont celles de *Koelling* [9] et *Andersen* [1].

La modification d'*Andersen* consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit : $\dot{U}_l(r) = \frac{dU_l}{dE_l}$, donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

III-2-2. La méthode *LAPW*

Une fois les fonctions de base et leurs dérivés sont rendues continus selon qu'elles sont devenues des fonctions radiales à énergie E_l fixe, on se retrouve devant un schéma plus flexible et plus précis de la structure de bande des solides qui est : la méthode *LAPW*. La *LAPW* a vécu donc un grand succès après l'amélioration de la linéarisation introduite par *Andersen*, on cite maintenant quelques principes de la *LAPW* dont les détails se trouvent dans l'ouvrage de *D. Singh* [8].

Dans la méthode *LAPW*, à l'intérieur de la sphère atomique *MT*, les fonctions d'ondes sont présentées sous forme de combinaison linéaire des solutions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans l'équation (III-4) de la méthode *APW* et les fonctions dérivées \dot{U} doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = U_l(r) \quad \text{III - 6}$$

Les *LAPWs* sont des ondes planes dans la zone interstitielle de la cellule unitaire qui atteignent les fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la frontière. Dans cette méthode, aucune approximation de forme n'est faite, raison pour laquelle on désigne souvent ce procédé par le « tout potentiel *LAPW* » (*full potential FP-LAPW*). Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode *FP-LAPW* :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} & III - 7 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} & III - 8 \end{cases}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$ sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPW* sont mieux adaptées que les fonctions *APW*. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APW* constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée et de l'énergie E :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad III - 9$$

Telle que $0((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure, la méthode *LAPW* a assuré la continuité de la fonction d'onde à la frontière de la sphère *MT*, mais concernant les calculs, ces derniers perdent leur précision par rapport à la méthode *APW*. La méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré ces erreurs, les fonctions d'ondes augmentées linéairement *LAPW* forment une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie relativement large et cela pour une seule valeur de l'énergie E_l . Si ceci est impossible, on peut diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui présente une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si U_l prend la valeur nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro, ce qui résout le problème de continuité à la surface de la sphère *MT* dans la méthode *LAPW*.

Takeda et *Kubler* [10] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode

FP-LAPW standard. *Singh* [11] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base utilisée sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

III-2-3. Rôle des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions d'onde augmentées U_l et \dot{U}_l doivent satisfaire à la condition qu'elles soient orthogonales aux états de cœur dans la sphère *MT*. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . En conséquence, on risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Le problème du non orthogonalité de quelques états de cœur n'est pas traité par la méthode *APW*, et l'utilisation de la méthode *FP-LAPW* nous oblige de choisir l'énergie E_l délicatement. Alors, pour effectuer le calcul, E_l doit subir une modification.

Dans ce cas, la solution idéale est d'utiliser un développement en orbitales locales. Néanmoins, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, alors, nous devons choisir un rayon de la sphère *MT* le plus grand possible.

Enfin, les diverses énergies E_l devraient être définies indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergies ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si cette dernière a le même l .

III-2-4. Développement de la LAPW en orbitales locales

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. Pour la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ce qui n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales *4f* [12,13] et les métaux de transition [14,15]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III-2-4-a. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode *LAPW* en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [11] a exprimé les orbitales locales sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad III - 10$$

Tels que les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et aussi pour un atome donné car dans la cellule unitaire, tous les atomes doivent être pris en considération et non seulement les atomes inéquivalents. Les orbitales locales peuvent également être utilisées, en plus du traitement des états de semi-cœur, pour améliorer la base des bandes de conduction. Cette amélioration qu'a subie la méthode *LAPW* est à l'origine du grand succès de la méthode de linéarisation dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III-2-4-b. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. La méthode *LAPW+LO* a pu éliminer cette dépendance mais en laissant l'inconvénient de l'utilisation d'une base de taille plus importante, et de ce fait les deux méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent une limitation remarquable.

Sjösted, Nordström et Singh [16] ont apporté une amélioration en utilisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée *APW+lo* et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante

des fonctions propres, on y ajoute des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base $APW+lo$ est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad III - 11$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode $LAPW+LO$ définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad III - 12$$

Dans un calcul, une base mixte $LAPW$ et $APW+lo$ peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes des nombres l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base $APW+lo$ et le reste avec une base $LAPW$ [17].

III-2-5. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à tout potentiel $FP-LAPW$ [18], aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en série de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « full-potential ». Cette méthode assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{MT} \end{cases} \quad III - 13$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad III - 14$$

III-3. Description générale du code de simulation WIEN2K

Le code de simulation *WIEN2K* a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par *Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S. B.* en 1990 [19,20].

Dans les années qui suivaient, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code *WIEN* original ont été développées (appelées selon l'année de leur apparition, *WIEN93, WIEN95, WIEN97...*). Nous avons utilisé la version *WIEN2K* (année 2011).

Le package *WIEN2K* est écrit en *FORTTRAN*, il fonctionne sous le système d'exploitation *LINUX*. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par *C-SHEL SCRIPT*. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*.

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

- ❖ Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- ❖ La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- ❖ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- ❖ La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- ❖ Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- ❖ Les propriétés optiques.

III-3-1. Algorithme du WIEN2K

L'utilisation et le déroulement des différents programmes de *WIEN2K* sont illustrés dans le diagramme suivant (figure III-2). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

NN : est un sous-programme qui énumère les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (d'habitude elle est prise égale à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. Donc il contrôle le fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est *cas.outputnn*.

SGROUP : détermine le groupe spatial (*spacegroup*) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*. Le fichier de sortie est alors *cas.struct-sgroup*.

SYMMETRY : c'est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type du réseau, nombre atomique des atomes constituant notre matériau et leurs positions...etc). Il détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

LSTART : produit des densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale à $-6,0Ry$ [21].

KGEN : génère une maille k dans la zone de *Brillouin*. On spécifie le nombre de points k dans la première zone de *Brillouin*.

DSTART : produit une densité initiale pour le cycle *SCF* (cycle auto-cohérent) par la superposition des densités atomiques fabriquées dans le sous-programme *LSTART*.

III-3-2. Le calcul SCF

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé, le processus *SCF* est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Le cycle *SCF* peut être invoqué par la commande *run_LAPW* qui comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel (somme du potentiel de coulomb et potentiel d'échange et corrélation) à partir de la densité d'électron totale dite input. Il divise l'espace en sphère *MT* et région interstitielle, et calcule V_{XC} numériquement.

LAPW1 : c'est le sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (il calcule les bandes de valence) par une méthode de diagonalisation. Ce programme consomme la plus grande partie du temps de calcul.

LAPW2 : Il calcule l'énergie de *Fermi*, les densités de valence (à partir des vecteurs propres) constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère *MT* (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de *Fourier*).

LCORE : calcule les états de cœur de la partie sphérique du potentiel et leurs densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

Le fichier *cas-scf* est produit après la convergence du cycle *SCF* et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

III-3-3. Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMIZE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par *LAPW1*.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons *X*

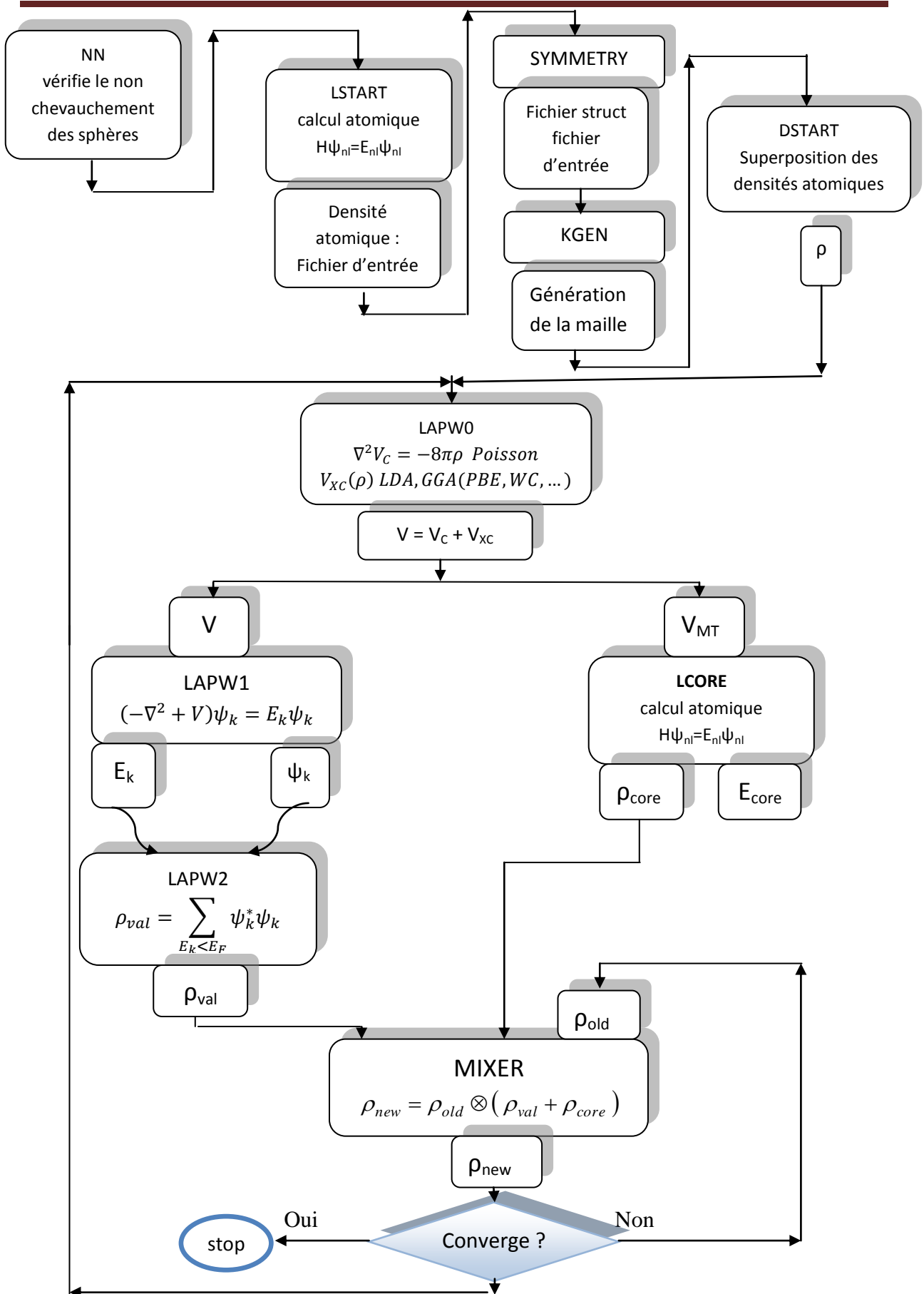


Figure III-2 : L'organigramme des programmes du code WIEN2K.

Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [2] F Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [3] J. C. Slater, “*Quantum Theory of Molecules and Solids*”, V2, Ch. 8 (1965).
- [4] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [6] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**, (1964) 35.
- [7] T.L. Louks, *The augmented plane wave method* (Benjamin, New work) (1967).
- [8] D.Singh, *Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method*, (1994).
- [9] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [10] T. Takeda and J. Kubler, J, Phys. F5 (1979) 661.
- [11] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [12] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [13] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [14] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [15] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [16] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [17] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, Phys. Rev. B 64, (2001) 195134.
- [18] D. R. Hamann. Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [19] Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, “An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties?” Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

[21] User's guide, WIEN2K 12.1

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV-1. Introduction

L'objectif principal de ce travail est de faire une étude, de premier principe, des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ et ses constituants dans le cadre de la théorie *DFT*, traitée par la méthode numérique *FP-LAPW* décrites toutes les deux dans les chapitres précédents. Dans ce chapitre, on expose les résultats des différents calculs avec interprétation. Pour commencer, on essaye d'expliquer ce que veut dire un alliage quaternaire.

IV-2. Définition de l'alliage

Le besoin technologique de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques et des propriétés spéciales a conduit à l'idée de mélanger des matériaux pour avoir ce qu'on appelle «alliage». Un alliage est donc un mélange homogène construit de deux ou plusieurs matériaux. Au début, les constituants du mélange se sont limités aux métaux, mais à cause du développement rapide des techniques de la croissance cristalline, le mélange s'est étendu à d'autres matériaux y compris les semi-conducteurs et la technologie a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires, quaternaires et pentaires. L'alliage nous offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et en optoélectronique.

IV-3. Les alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants qui les forment. En combinant deux différents éléments ou plus à l'aide d'une des techniques de croissances, on obtient un alliage binaire, ternaire, quaternaire...etc. Cet alliage se cristallise dans la même structure que ses constituants et a un paramètre de maille très voisin.

IV-3-a. L'alliage binaire :

La combinaison de deux éléments *A* et *B* forme l'alliage binaire *AB*. Les quatre alliages binaires qui constituent notre alliage quaternaire sont : ZnS, ZnSe, CdS et CdSe.

IV-3-b. L'alliage ternaire :

En associant deux alliages binaires AB et AC , on obtient un alliage ternaire. On distingue deux types d'alliages ternaires selon la disposition de la concentration :

- Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x}
- Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x qui représente la concentration d'atomes du troisième élément (le remplaçant) qui remplace un nombre x d'un des deux autres constituants [il en reste $(1-x)$ atomes de l'élément remplacé]. Par conséquent, on aura de nouvelles propriétés structurales et électroniques pour le nouveau matériau obtenu. Les alliages ternaires qui dérivent de notre alliage étudié sont : ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xSe$, $Zn_{1-x}Cd_xS$, CdS_xSe_{1-x} .

IV-3-c. L'alliage quaternaire :

L'alliage quaternaire est le résultat de l'association de quatre composés binaires. Ce type d'alliage est caractérisé par deux coefficients stœchiométriques x et y . Ces alliages sont soient :

- ✓ Des solutions quadratiques de la forme : $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$
- ✓ Ou bien des solutions triangulaires qui sont à leur tour de deux catégories :
 - Des solutions purement anioniques : $AB_xC_yD_{1-x-y}$
 - Des solutions purement cationique : $A_xB_yC_{1-x-y}D$

Les alliages quaternaires ont joué un grand rôle dans la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Cela est dû à la possibilité d'ajuster la largeur du gap d'énergie en variant les deux concentrations x et y afin d'obtenir l'énergie de bande interdite désirée tout en choisissant le substrat qui est de même structure et paramètre de maille que l'alliage quaternaire. L'alliage quaternaire étudié dans cette thèse est une solution quadratique : $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$

IV-3-d. L'alliage penternaire :

L'alliage penternaire est un mélange de six constituants binaires : AC , AD , AE , BC , BD et BE . C'est une solution quadratique qui a la forme : $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$

Cet alliage est caractérisé par trois coefficients stœchiométriques x , y et z . Son étude est semblable à celle de l'alliage quaternaire.

IV-4. Les alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$

Les quatre composés binaires qui constituent notre alliage quaternaire sont : ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$. En permutant x et y entre la concentration 1 et 0, on obtient ces quatre binaires. Pour avoir les alliages ternaires et quaternaires, on prend des concentrations appartenant à l'intervalle : $]0,1[$. Nous avons choisis les concentrations : 0.25 ; 0.50 et 0.75 qui représentent toutes les possibilités de l'élément dominant dans le mélange (les deux concentrations : 0.25 ; 0.75) et même lorsque tous les constituants ont la même concentration (0.50). Ces choix nous ont donné 12 alliages ternaires et 9 quaternaires. On aura donc en tout 25 alliages classifiés comme suit :

x	Y	L'alliage	Classification de l'alliage
0	0	ZnSe	Alliage binaire
0	0.25	$ZnS_{0.25}Se_{0.75}$	Alliage ternaire anionique
0	0.50	$ZnS_{0.50}Se_{0.50}$	Alliage ternaire anionique
0	0.75	$ZnS_{0.75}Se_{0.25}$	Alliage ternaire anionique
0	1	ZnS	Alliage binaire
0.25	0	$Zn_{0.75}Cd_{0.25}Se$	Alliage ternaire cationique
0.25	0.25	$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.25}Se_{0.75}$	Alliage quaternaire quadratique
0.25	0.50	$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.50}Se_{0.50}$	Alliage quaternaire quadratique
0.25	0.75	$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.75}Se_{0.25}$	Alliage quaternaire quadratique
0.25	1	$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S$	Alliage ternaire cationique
0.50	0	$Zn_{0.50}Cd_{0.50}Se$	Alliage ternaire cationique
0.50	0.25	$Zn_{0.50}Cd_{0.50}S_{0.25}Se_{0.75}$	Alliage quaternaire quadratique
0.50	0.50	$Zn_{0.50}Cd_{0.50}S_{0.50}Se_{0.50}$	Alliage quaternaire quadratique
0.50	0.75	$Zn_{0.50}Cd_{0.50}S_{0.75}Se_{0.25}$	Alliage quaternaire quadratique
0.50	1	$Zn_{0.50}Cd_{0.50}S$	Alliage ternaire cationique
0.75	0	$Zn_{0.25}Cd_{0.75}Se$	Alliage ternaire cationique
0.75	0.25	$Zn_{0.25}Cd_{0.75}S_{0.25}Se_{0.75}$	Alliage quaternaire quadratique
0.75	0.50	$Zn_{0.25}Cd_{0.75}S_{0.50}Se_{0.50}$	Alliage quaternaire quadratique
0.75	0.75	$Zn_{0.25}Cd_{0.75}S_{0.75}Se_{0.25}$	Alliage quaternaire quadratique
0.75	1	$Zn_{0.25}Cd_{0.75}S$	Alliage ternaire cationique
1	0	CdSe	Alliage binaire

1	0.25	CdS _{0.25} Se _{0.75}	Alliage ternaire anionique
1	0.50	CdS _{0.50} Se _{0.50}	Alliage ternaire anionique
1	0.75	CdS _{0.75} Se _{0.25}	Alliage ternaire anionique
1	1	CdS	Alliage binaire

Tableau (IV-1) : Classification des alliages $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.

IV-5. Détails de calcul

Les calculs effectués dans cette thèse sont faits en utilisant la méthode des ondes planes augmentés et linéarisées *FP-LAPW* [1] implémentée dans le code *WIEN2K* [2]. Pour l'énergie d'échange et corrélation, on a employé la nouvelle version de l'approximation du gradient généralisé *WC-GGA* développée par *Z. Wu* et *R. E. Cohen* [3], ainsi que celle proposée par *Perdew, Burke* et *Ernzerhof* *PBE-GGA* [4] en raison de comparaison. Pour l'étude des propriétés électroniques, en plus de la *WC-GGA* et l'approximation développée par *Engel et Vosko* *EV-GGA* [5], on a également utilisé la récente approche appelée approximation du potentiel modifié de *Becke-Johnson* *mBJ* [6]. Dans la méthode *FP-LAPW*, l'espace est divisé en deux régions dont la première est composée de sphères qui ne se chevauchent pas de rayons R_{MT} (rayon *muffin-tin*) entourant les sites atomiques, la seconde est la région interstitielle *IR* (entre les sphères). Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés, à l'intérieur des sphères, en combinaison harmoniques sphériques jusqu'à un moment angulaire $l_{max}=10$, et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (*cutoff*) $R_{MT}K_{max}=8$. Ce paramètre contrôle la taille de la base utilisée tels que R_{MT} représente le plus petit rayon *muffin-tin* et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Les valeurs du rayon *muffin-tin* des atomes qui constituent l'alliage étudié $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ sont 2.25 ; 2.25 ; 2.00 et 2.00 a.u pour *Zn*, *Cd*, *S* et *Se* respectivement. Pour satisfaire la convergence de nos calculs et déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1mRyd. Les configurations électroniques utilisées dans nos calculs comme étant des états de valences pour les atomes de notre alliage sont :



IV-6. Résultats et discussions

Avant de passer aux calculs des propriétés des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$, on va étudier les propriétés de leurs constituants ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$ car les grandeurs structurales et électroniques qui caractérisent ces derniers sont nécessaires pour nos calculs.

IV-6-1. Etude des composés binaires

IV-6-1-a. Les propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales est la première et la fondamentale étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques...etc. On commence par le calcul de l'énergie totale d'une façon auto-cohérente (*self consistent field SCF*) pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de a_0 voisines de la valeur expérimentale). Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B' sont les paramètres structuraux déduits de la courbe obtenue à l'aide de l'équation d'état de *Murnaghan* [7] qui décrit la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire sous la forme suivante :

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

Tels que B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité et le volume de la maille unitaire à l'équilibre, B'_0 est la première dérivée du module de compressibilité. On détermine le module de compressibilité au minimum de la courbe $E(V)$ à partir de la relation :

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

La figure (IV-1) montre la variation de l'énergie totale E avec le volume V dans la structure zinc blende pour les composés ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$ en utilisant l'approximation *WC-GGA*. L'état fondamental de la maille est représenté par l'énergie minimale E_0 qui correspond au volume d'équilibre V_0 d'où on tire le paramètre de maille a_0 . Les résultats déduits des courbes $E(V)$: paramètre de maille a_0 et module de compressibilité B_0 de la maille unitaire à l'équilibre pour nos quatre alliages binaires ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$ sont rassemblés dans le tableau (IV-2). On trouve dans ce tableau, en plus des résultats de la *WC-GGA* ceux

obtenus par l'approche *PBE-GGA* et en raison de comparaison, on a mis des résultats théoriques d'autres auteurs et bien sûr les données expérimentaux de nos alliages.

	Paramètre de maille $a_0(\text{Å})$					Module de compressibilité B(GPa)				
	Notre travail		exp	Autres travaux		Notre travail		exp	Autres travaux	
	WC	PBE		WC	PBE	WC	PBE			
ZnS	5,376	5,460	5,409 ^(a)	5,455 ^(c)	5,458 ^(e)	79,953	70,006	75,00 ^(d)	70,04 ^(c)	69,30 ^(e)
ZnSe	5,658	5,753	5,668 ^(a)	5,741 ^(c)	5,743 ^(g)	66,335	57,308	64,70 ⁽ⁱ⁾	56,96 ^(c)	56,82 ^(g)
CdS	5,842	5,944	5,818 ^(b)	5,95 ^(f)	5,94 ^(h)	62,066	54,200	62 ^(b)	56,84 ^(f)	55,8 ^(l)
CdSe	6,101	6,210	6,050 ^(b)	6,216 ^(f)	6,21 ⁽ⁱ⁾	52,777	45,314	53 ^(k)	45,16 ^(f)	65,12 ^(k)

^(a)Ref[8], ^(b)Ref[9], ^(c)Ref[10], ^(d)Ref[11], ^(e)Ref[12], ^(f)Ref[13], ^(g)Ref[14], ^(h)Ref[15], ⁽ⁱ⁾Ref[16], ^(j)Ref[17], ^(k)Ref[18], ^(l)Ref[19].

Tableau (IV-2): Paramètres de maille et module de compressibilité des composés binaires *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe* à l'équilibre .

Comme première remarque, les résultats obtenus par la *WC-GGA* sont plus proches de l'expérience que ceux de la *PBE-GGA*, ce qui classe la *WC-GGA*, la meilleur approximation pour le calcul des propriétés structurales. D'autre part, en comparant les résultats du paramètre de maille de la *WC-GGA* avec l'expérience, on constate une légère sous-estimation pour les composés *ZnS* et *ZnSe* . Par contre, on remarque que pour les composés *CdS* et *CdSe*, le paramètre de maille est surestimé avec une différence d'environ 0,41% et 0,84% respectivement.

Contrairement au paramètre du réseau, le module de compressibilité par rapport à celui de l'expérience est surestimé pour les alliages binaires *ZnS* et *ZnSe*, tandis que pour le composé *CdS*, on constate qu'il y a une grande concordance avec l'expérience. Enfin, on peut voir que le module de compressibilité du matériau *CdSe* est légèrement sous-estimé.

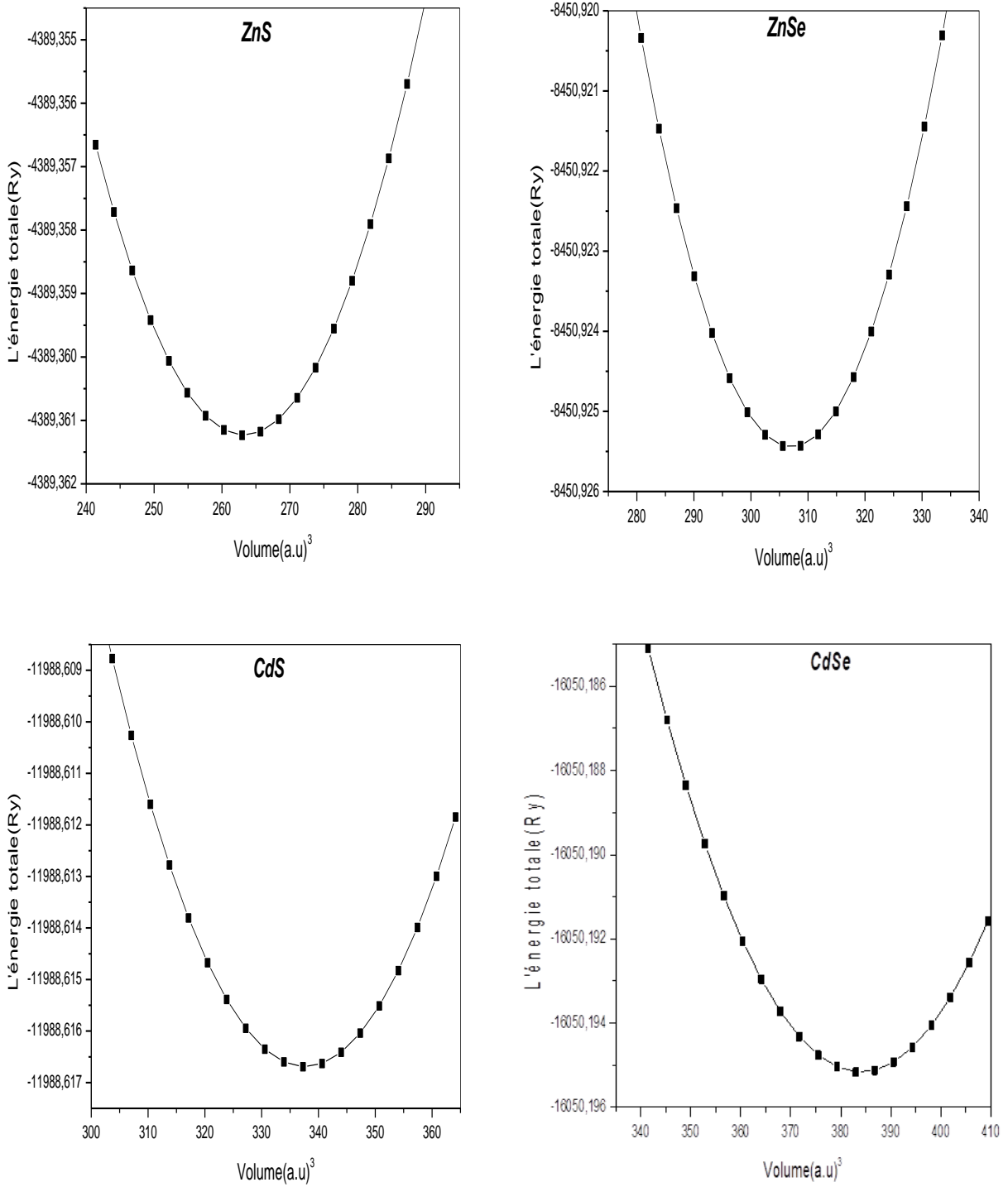


Figure IV-1 : Variation de l'énergie totale E en fonction du volume V pour les composés ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$.

En conclusion, nos calculs sont plus proches aux résultats expérimentaux que ceux des autres travaux théoriques, cela est dû à l'utilisation de l'approximation *WC-GGA* qui s'avère meilleur pour le calcul des paramètres structuraux.

IV-6-1-b. Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, raison pour laquelle nous allons étudier la structure de bande de chacun de nos alliages binaires. Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron. La structure de bande décrit la relation reliant l'énergie d'un électron à son vecteur d'onde k (l'équation de dispersion $E(k)$).

Nous avons calculé les bandes d'énergies des composés binaires *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe* le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant les trois approximations : *WC-GGA*, *EV-GGA* et *mBJ*. Les courbes obtenues en utilisant la *mBJ* sont illustrées sur les figures (IV-2). On note que les profils des courbes sont similaires pour les trois méthodes (*WC*, *EV* et *mBJ*), la seule différence est observée au niveau des valeurs numériques des gaps. Nous remarquons d'abord à travers ces courbes que les quatre composés *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe* possèdent un gap direct dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$: Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . Les résultats obtenus pour les énergies des gaps sont mis dans le tableau (IV-3) avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Les valeurs obtenues par l'approximation *mBJ* sont les plus proches de l'expérience avec une petite surestimation. Les valeurs des gaps énergétiques obtenues par l'approximation *WC-GGA* sont largement sous-estimées par rapport à l'expérience, ce qui est bien connu sur les méthodes qui basent sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*. Ces méthodes sont bien adaptées au calcul des propriétés de l'état fondamental, mais elles présentent des défaillances lorsqu'il s'agit des états excités tel que le gap énergétique. Ceci est essentiellement dû à la forme simple que prend le potentiel d'échange et de corrélation dans cette approximation.

Les valeurs des gaps calculés par l'approximation *EV-GGA* se rapprochent de celles de l'expérience, mais ceci est toujours avec une remarquable sous-estimation par rapport à cette dernière. On peut dire que la *EV-GGA* a amélioré les valeurs des gaps énergétiques grâce à la nouvelle forme de la fonctionnelle *GGA* introduite par *Engel* et *Vosko*, qui a été conçue pour donner une meilleure description du potentielle d'échange et de corrélation. La sous-

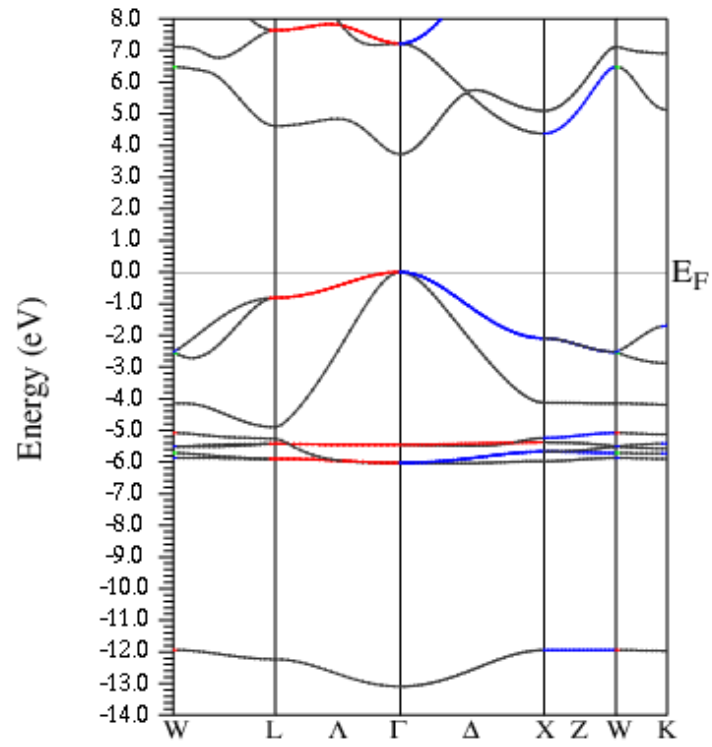
estimation des gaps énergétiques par cette approximation par rapport à l'expérience est entre 17% et 30%.

Les valeurs des gaps obtenues en utilisant l'approximation *mBJ* sont plus proches de l'expérience avec une très faible surestimation, ceci est dû au potentiel modifié de *Becke* et *Johnson* qu'a proposé *Tran* et *Blaha* [6] comme potentiel d'échange.

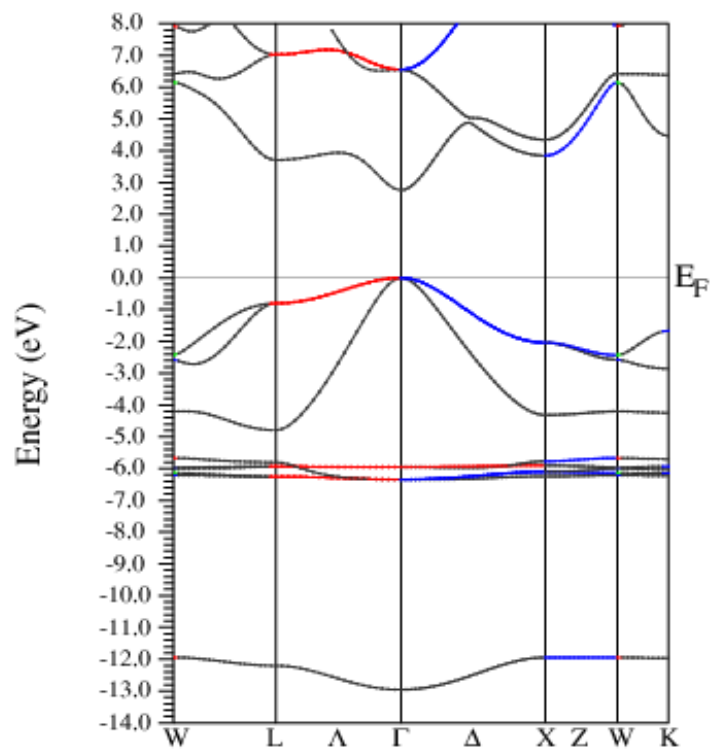
	Energie de gap E_g (eV)				
	Nos travaux			Exp	Autres travaux
	mBJ	EV	WC		
ZnS (Γ - Γ)	3,72	3,05	1,99	3,68 ^(a)	2,812 ^(c) 2,823 ^(e) 3,68 ^(h) _{MBJ}
ZnSe (Γ - Γ)	2,75	2,09	1,12	2,69 ^(a)	1,848 ^(c) 1,863 ^(e)
CdS (Γ - Γ)	2,64	1,95	0,95	2,55 ^(b)	1,80 ^(f) 1,79 ^(d)
CdSe (Γ - Γ)	1,93	1,33	0,41	1,90 ^(b)	1,20 ^(f) 1,08 ^(g)

^(a)Ref[8], ^(b)Ref[9], ^(c)Ref[10], ^(d)[21] ^(e)Ref[20], ^(f)Ref[13], ^(g)[18], ^(h)Ref[22]

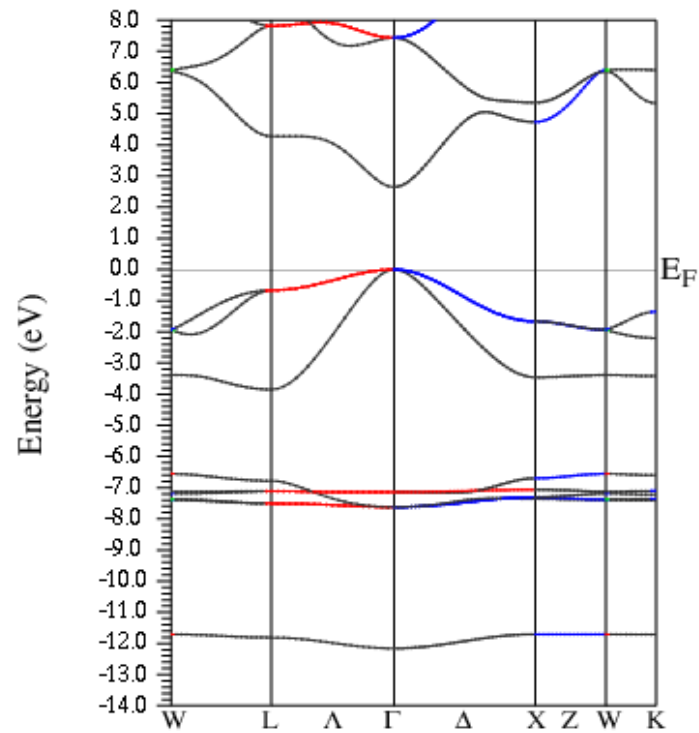
Tableau (IV-3) : Energies des gaps directs E_g (eV) des composés *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe*.



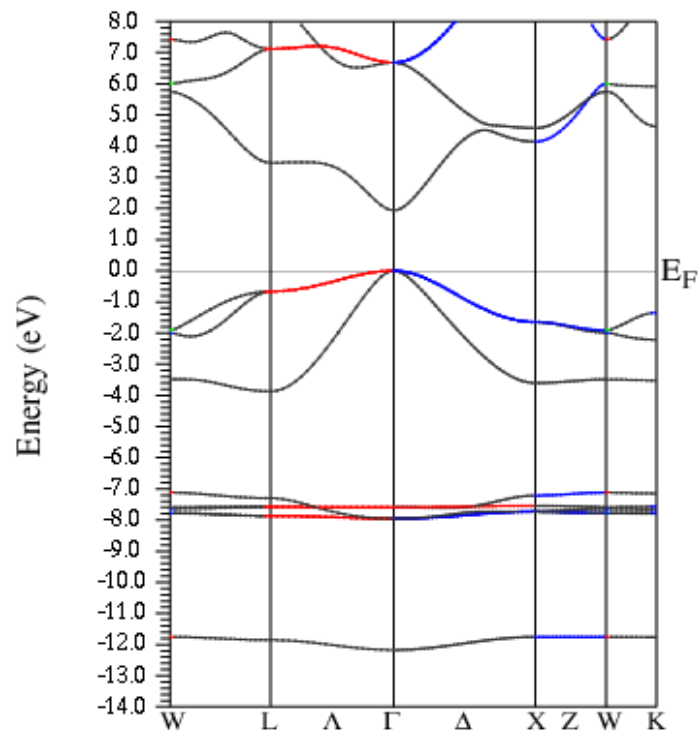
ZnS



ZnSe



CdS



CdSe

Figure (IV-2) : Structures de bande des composés *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe* calculées par l'approximation *mBJ*.

IV-6-2. Etude des alliages ternaires

L'alliage des matériaux est une technique utilisée pour avoir de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques qui marchent avec les applications demandées. La combinaison de nos quatre composés binaires ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$ nous donne quatre alliages ternaires : deux alliages ternaires anioniques ZnS_xSe_{1-x} et CdS_xSe_{1-x} , et deux alliages ternaires cationiques $Zn_{1-x}Cd_xS$ et $Zn_{1-x}Cd_xSe$.

Les calculs effectués dans l'étude de nos alliages ternaires sont faits avec les mêmes paramètres utilisés dans l'étude des composés binaires (rayon R_{MT} , moment angulaire l_{max} et rayon de coupure $R_{MT}K_{max}$). Le nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin est pris égal à 125. Les approximations $WC-GGA$ et la $PBE-GGA$ ont été utilisées pour exprimer le potentiel d'échange et de corrélation. Nos alliages ternaires ont été modélisés par des super-cellules répétées de huit atomes occupant les positions : (0.25, 0.25, 0.25) ; (0.75, 0.75, 0.25) ; (0.75, 0.25, 0.75) ; (0.25, 0.75, 0.75) ; (0, 0, 0) ; (0.5, 0.5, 0) ; (0.5, 0, 0.5) et (0, 0.5, 0.5).

IV-6-2-a. Propriétés structurales

Le paramètre cristallin optimisé pour un alliage ternaire AB_xC_{1-x} d'après la loi de Vegard [23] s'écrit comme suit :

$$a_{AB_xC_{1-x}} = xa_{AB} + (1-x)a_{AC} \quad (IV-3)$$

Tels que a_{AB} et a_{AC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AB et AC respectivement. Pour le calcul des paramètres de maille de nos ternaires, nous avons pris les valeurs des paramètres cristallins des binaires ZnS , $ZnSe$, CdS et $CdSe$ qu'on a trouvé en utilisant l'approximation $WC-GGA$.

On a calculé le paramètre de maille a et le module de compressibilité B de nos alliages ternaires à des différentes concentrations : $x = 0.25 ; 0.50 ; 0.75$, les courbes donnant les énergies totales calculées en fonction du volume sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [7]. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (IV-4) et sont comparés avec d'autres résultats théoriques. On constate une bonne concordance de nos résultats calculés par la $PBE-GGA$ avec ceux trouvés par d'autres auteurs et calculés par la même méthode. Mais d'après la comparaison faite dans les calculs des binaires, les résultats de la $WC-GGA$ sont plus précis que ceux de la $PBE-GGA$. De ce fait, on peut prévoir la haute

précision de nos résultats des paramètres structuraux des alliages ternaires calculés par la *WC-GGA*.

Alliage	x	paramètre de maille a(Å)				Module de compressibilité			
		Nos calculs		Autres calculs		Nos calculs		Autres calculs	
		WC	PBE			WC	PBE		
ZnS _x Se _{1-x}	0.25	5.59	5.68	5.675 ^(a)	5.679 ^(b)	68.85	60.08	58.98 ^(a)	59.67 ^(b)
	0.50	5.52	5.61	5.607 ^(a)	5.61 ^(b)	72.71	63.17	62.91 ^(a)	62.43 ^(b)
	0.75	5.45	5.53	5.533 ^(a)	5.533 ^(b)	76.03	66.00	65.86 ^(a)	65.76 ^(b)
Zn _{1-x} Cd _x S	0.25	5.51	5.60	...		73.40	64.38	...	
	0.50	5.63	5.72	...		68.85	59.77	...	
	0.75	5.74	5.84	...		65.17	56.26	...	
Zn _{1-x} Cd _x Se	0.25	5.79	5.89	...		61.57	52.96	...	
	0.50	5.90	6.01	...		58.12	49.94	...	
	0.75	6.01	6.11	...		55.15	47.39	...	
CdS _x Se _{1-x}	0.25	6.04	6.14	6.155 [©]		54.91	47.10	46.18 [©]	
	0.50	5.97	6.08	6.088 [©]		57.03	48.75	48.08 [©]	
	0.75	5.91	6.01	6.021 [©]		59.62	51.47	50.93 [©]	

^(a)Ref[10], ^(b)Ref[12], ^(c)Ref[13].

Tableau (IV-4) : Paramètre de maille a et module de compressibilité B des alliages ZnS_xSe_{1-x}, Zn_{1-x}Cd_xS, Zn_{1-x}Cd_xSe et CdS_xSe_{1-x} à différentes concentrations.

Le calcul des paramètres structuraux (constante du réseau et module de compressibilité) exige l'étude de la variation de ces derniers avec la concentration x . La figure (IV-3) montre la variation des paramètres cristallins de nos alliages ternaires ZnS_xSe_{1-x}, Zn_{1-x}Cd_xS, Zn_{1-x}Cd_xSe et CdS_xSe_{1-x} en fonction de la concentration x . On voit que les courbes présentent une variation presque linéaire avec les concentrations indiquant ainsi une concordance entre les calculs théoriques basés sur la *DFT* et la loi de *Vegard* qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage (voir l'équation (IV – 3)). Le paramètre de désordre (appelé aussi « bowing ») qui traduit l'écart à la linéarité, représente le désordre dans l'alliage. Ce paramètre est donc d'autant plus important que le désordre dans l'alliage est plus grand. Les paramètres de désordre pour nos quatre ternaires sont égaux à : -0.0457Å (-0.034 Å[10]), -0.11429Å, -0.10286Å et -0.01143Å pour ZnS_xSe_{1-x}, Zn_{1-x}Cd_xS, Zn_{1-x}Cd_xSe et CdS_xSe_{1-x} respectivement. Les bowings sont obtenus

en ajustant les valeurs calculées avec une fonction polynomiale de 2^{ème} degré. L'origine physique de ces marginaux paramètres est due au faible écart existant entre les paramètres du réseau des composés parents binaires *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe*.

La figure (IV-4) montre la variation du module de compressibilité *B* de nos quatre ternaires en fonction de la concentration *x* qui est décrite également par une dépendance linéaire de la concentration (*LCD*) (*Linear Concentration Dependence*). Une déviation significative par rapport à la *LCD* a été observée, le paramètre de désordre est égale à 5.988GPa et 8.857GPa pour les alliages *Zn_{1-x}Cd_xS* et *Zn_{1-x}Cd_xSe* respectivement. Cette déviation est moins importante dans les alliages *ZnS_xSe_{1-x}* et *CdS_xSe_{1-x}* dont les valeurs du paramètre de désordre sont : 2.582GPa (Ref[10] :3.82GPa et Ref[12] :2.12GPa) et 1.222GPa (Ref[13] :12.26GPa) respectivement. Cet écart est principalement dû à la différence qui existe entre les modules de compressibilité des composés binaires *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe*.

La substitution du sélénium par le soufre pour les alliages *ZnS_xSe_{1-x}* et *CdS_xSe_{1-x}* fait réduire le paramètre de maille de l'alliage à cause de la petite taille du soufre par rapport à celle du sélénium. Cette substitution fait augmenter le module de compressibilité, c. à. d que la maille de l'alliage devient moins compressible. Par contre, la substitution du zinc par le cadmium pour les alliages *Zn_{1-x}Cd_xS* et *Zn_{1-x}Cd_xSe* fait augmenter le paramètre cristallin de la maille de l'alliage à cause de la grande taille de l'atome du cadmium par rapport à celle du zinc. Cette substitution fait réduire le module de compressibilité, c'est-à-dire que la maille de l'alliage devient plus compressible.

En conclusion, la taille de l'atome substituant est responsable de l'augmentation ou la réduction du paramètre cristallin de la maille de l'alliage résultant et par conséquent elle domine sa compressibilité.

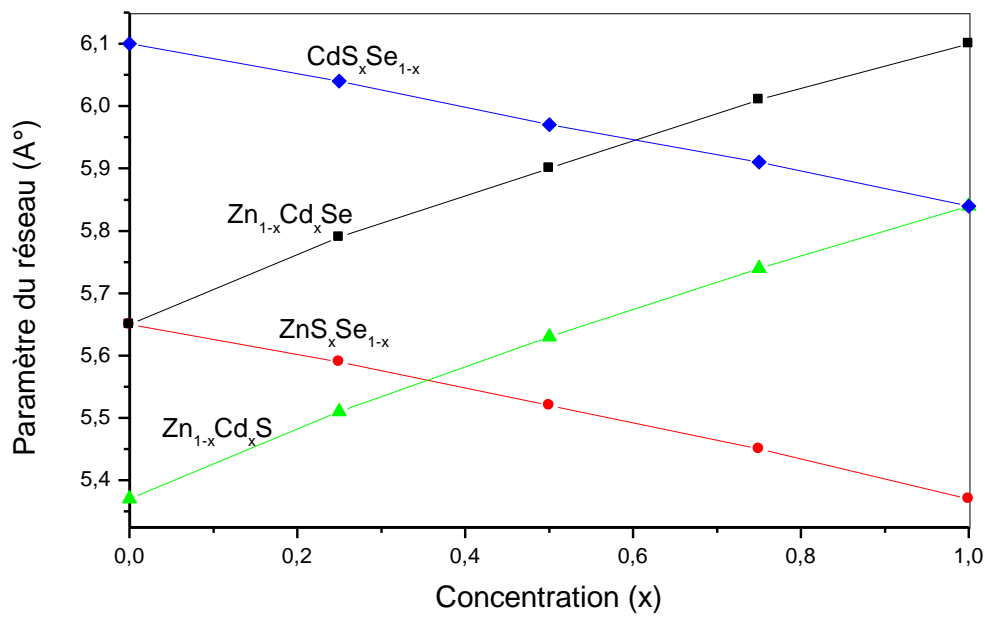


Figure (IV-3) : Variation du paramètre du réseau a en fonction de la concentration x pour les alliages ternaires $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ et $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

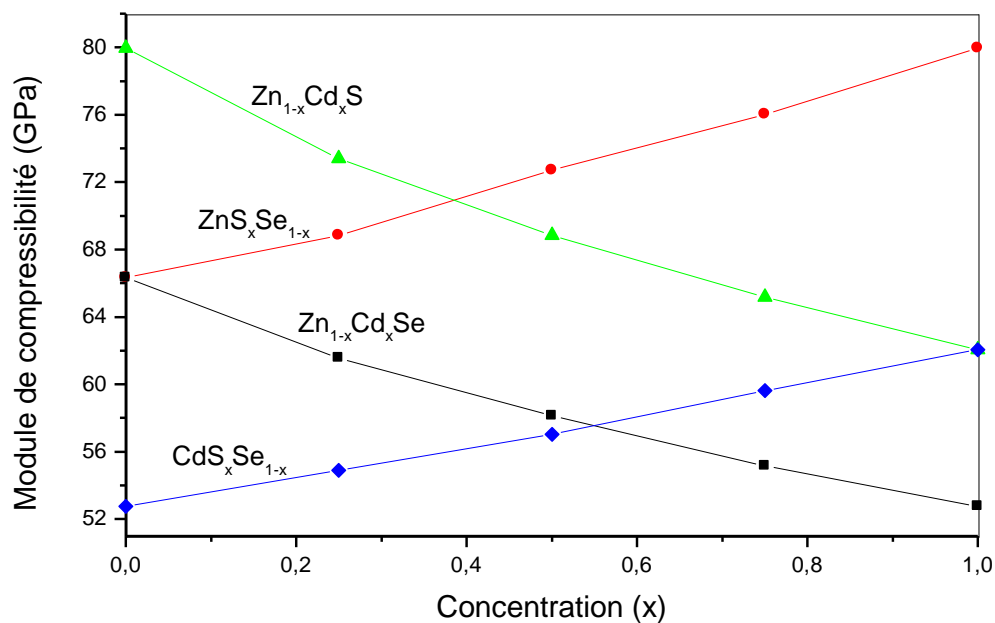


Figure (IV-4) : Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour les alliages ternaires $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ et $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

IV-6-2-b. Propriétés électroniques

L'étude de la structure électronique des alliages aide à spécifier son domaine d'application notamment pour les dispositifs optoélectroniques. Cette étude repose essentiellement sur le calcul de la largeur du gap énergétique et son type, direct ou indirect, ainsi que sa variation selon la composition de l'alliage.

Les structures de bande de nos alliages ternaires ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x} ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin d'une maille cubique. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés précédemment. On a choisi les mêmes concentrations x ($x = 0.25, 0.50, 0.75$). Comme c'était prévu, nos quatre alliages ternaires ont présenté des gaps énergétiques directs comme c'est le cas pour leurs constituants binaires. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau (IV-5). En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, on constate que les valeurs du gap énergétique que nous avons calculé par la méthode *EV-GGA* concordent bien avec les autres travaux publiés et qui sont calculées par la même méthode. On note que les valeurs obtenues par la méthode *mBJ* demeurent les meilleurs, vue la grande précision qu'a montré cette approximation pour les binaires.

Nous avons illustré l'évolution du gap énergétique de nos alliages ternaires avec la concentration x dans la figure (IV-5), cela est fait pour les deux approximations *mBJ* et *EV-GGA*.

Alliage	x	Eg (eV) (Γ - Γ)			
		Nos calculs		Autres calculs	
		mBJ	EV	EV	
ZnS_xSe_{1-x}	0.25	2.98	2.31	2.10 ^(a)	1.98 ^(b)
	0.50	3.21	2.53	2.20 ^(a)	2.18 ^(b)
	0.75	3.46	2.79	2.57 ^(a)	2.47 ^(b)
$Zn_{1-x}Cd_xSe$	0.25	2.43	1.75
	0.50	2.20	1.54
	0.75	2.04	1.41
$Zn_{1-x}Cd_xS$	0.25	3.30	2.59
	0.50	2.99	2.28
	0.75	2.79	2.08

	0.25	2.10	1.47	1.33 ^(c)
CdS _x Se _{1-x}	0.50	2.28	1.62	1.48 ^(c)
	0.75	2.46	1.79	1.64 ^(c)

^(a)Ref[10], ^(b)Ref[12], ^(c)Ref[13].

Tableau (IV-5) : Les gaps énergétiques directs $E_g(eV)$ des alliages ternaires ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x}

Le paramètre de désordre de chaque alliage a été calculé en ajustant la courbe de la variation du gap en fonction de la concentration qui n'est pas linéaire mais qui a une forme quadratique :

$$E_g^{ABC} = xE_g^{BC} + (1-x)E_g^{AC} - bx(1-x) \quad (IV-4)$$

Où b représente le paramètre de désordre et A , B et C les trois éléments qui constituent l'alliage $A_{1-x}B_xC$. Les résultats obtenus pour nos quatre ternaires obéissent aux relations suivantes :

$$ZnS_xSe_{1-x} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ-GGA} = 2.751 + 0.876x + 0.091x^2 \\ E_g^{EV-GGA} = 2.091 + 0.822x + 0.137x^2 \end{cases} \quad (IV-5)$$

$$Zn_{1-x}Cd_xSe \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ-GGA} = 2.746 - 1.372x + 0.56x^2 \\ E_g^{EV-GGA} = 2.081 - 1.429x + 0.685x^2 \end{cases} \quad (IV-6)$$

$$Zn_{1-x}Cd_xS \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ-GGA} = 3.714 - 1.810x + 0.742x^2 \\ E_g^{EV-GGA} = 3.042 - 1.964x + 0.88x^2 \end{cases} \quad (IV-7)$$

$$CdS_xSe_{1-x} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{mBJ-GGA} = 1.928 + 0.689x + 0.022x^2 \\ E_g^{EV-GGA} = 1.328 + 0.555x + 0.068x^2 \end{cases} \quad (IV-8)$$

Les coefficients des termes quadratiques dans ces équations sont les paramètres de désordre des gaps énergétiques de nos alliages.

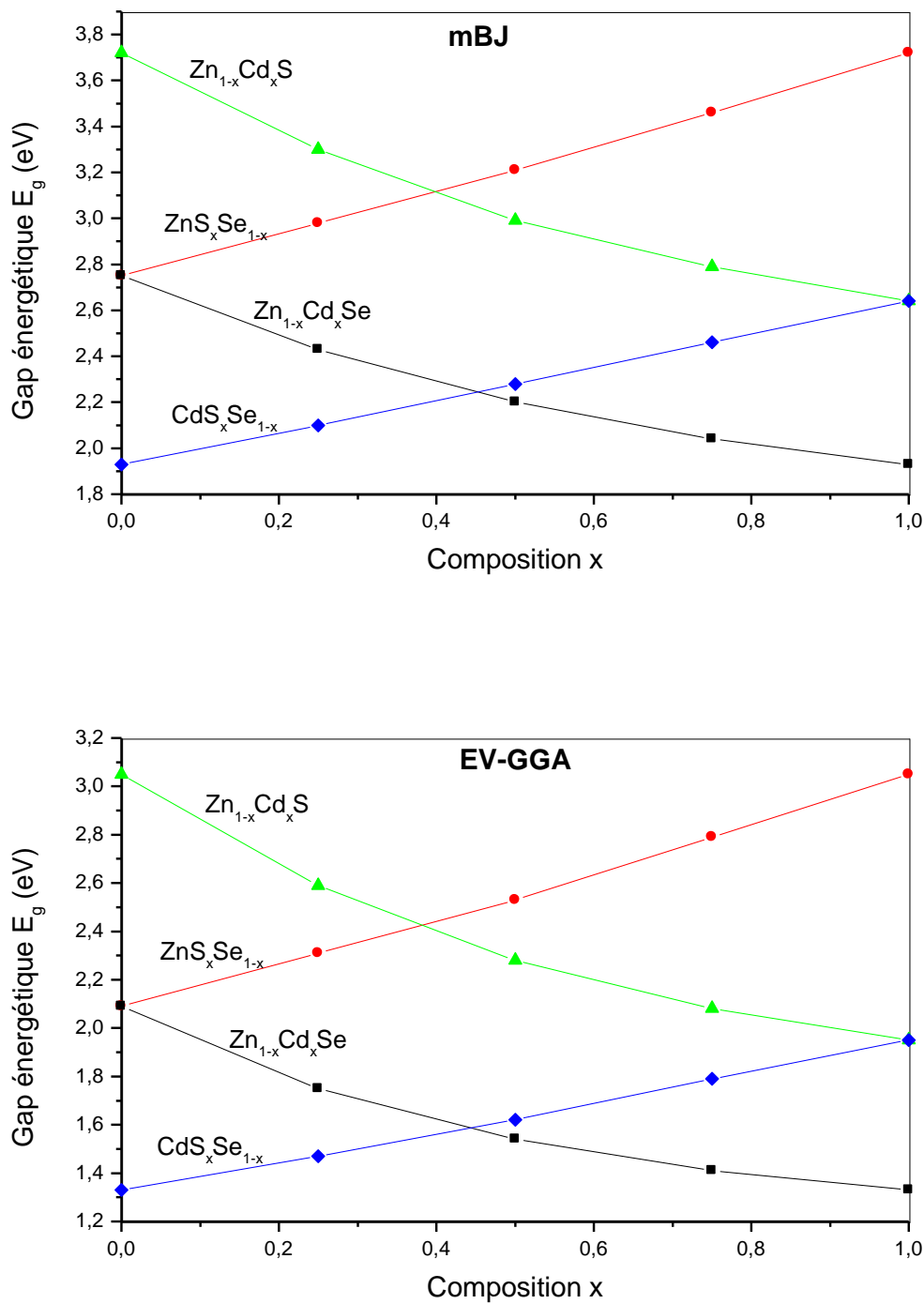
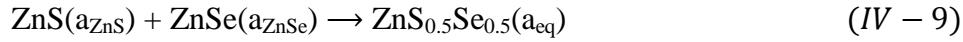


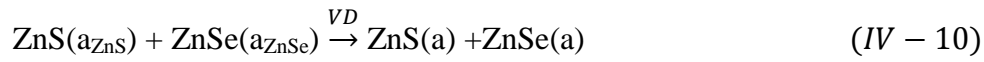
Figure (IV-5) : Variation du gap énergétique E_g en fonction de la concentration x pour les alliages ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x} calculés par la *mBJ* et la *EV-GGA*.

Pour mieux comprendre l'origine physique du paramètre de désordre des gaps de ces alliages, on a utilisé la procédure de *Zunger et al* [24,25], où le bowing du gap est décomposé en trois contributions physiques différentes. Du fait que la dépendance du bowing en la

composition x est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs à la concentration $x=0.50$. Nous avons choisi, pour cette étude, un de nos alliages ternaires qui est le ZnS_xSe_{1-x} à la concentration $x=0.50$ pour définir et calculer les différentes contributions au bowing b . On commence par la simple réaction suivante qui présente le mélange des deux binaires ZnS et $ZnSe$ pour donner l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$:



Tels que a_{ZnS} et a_{ZnSe} sont les paramètres cristallins des binaires ZnS et $ZnSe$ respectivement à l'équilibre, et a_{eq} est celui de leur alliage toujours à l'équilibre. On décompose maintenant la réaction (IV - 9) en trois étapes :



La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le bowing. Sa contribution correspondante b_{VD} représente la réponse relative à la structure de bande des composés binaires ZnS et $ZnSe$ à une pression hydrostatique, qui dans ce cas provient du changement des paramètres cristallins de ces composés à celui de l'alliage $a=a(x)$ (obtenu par la loi de Vegard), soit :

$$b_{VD} = 2[E_g^{ZnS}(a_{ZnS}) - E_g^{ZnS}(a) + E_g^{ZnSe}(a_{ZnSe}) - E_g^{ZnSe}(a)] \quad (IV - 13)$$

La seconde contribution est celle du transfert de charge (CE) notée b_{CE} et qui reflète l'effet de transfert de charge qui est dû au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau a , soit :

$$b_{CE} = 2[E_g^{ZnS}(a) + E_g^{ZnSe}(a) - 2E_g^{ZnSSe}(a)] \quad (IV - 14)$$

La troisième et dernière étape mesure le changement dû à la relaxation structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé à l'alliage relaxé, notée b_{SR} et exprimée comme suit :

$$b_{SR} = E_g^{ZnSSe}(a) - E_g^{ZnSSe}(a_{eq}) \quad (IV - 15)$$

Par conséquent le paramètre de désordre total vaut :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (IV - 16)$$

E_g est l'énergie de gap calculée pour les structures atomiques et les paramètres du réseau indiqués dans les relations ci-dessus. Les termes d'énergie qui figurent dans les équations 14-15-16 sont déterminés séparément par un calcul de structure de bande en utilisant les deux approximations *mBJ* et *EV-GGA*. Les résultats obtenus pour les différentes contributions au paramètre de désordre total sont rassemblés dans le tableau (IV-6), qui contient aussi les paramètres de désordre déterminés à partir de l'ajustement quadratique, ainsi que d'autres travaux théoriques. On peut clairement voir dans ce tableau que les valeurs obtenues par l'ajustement quadratique pour les deux approximations *mBJ* et *EV-GGA* concordent très bien avec celles obtenues par l'approche de *Zunger*. La valeur du bowing est faible car les constantes de maille des composés *ZnS* et *ZnSe* sont proches et à cause de la très faible différence d'électronégativité entre les atomes du soufre (2.58) et du sélénium (2.55).

	Approche de Zunger		Ajustement quadratique		Autres calculs
	mBJ	EV-GGA	mBJ	EV-GGA	EV-GGA
b_{VD}	-0,00198	0,04836			
b_{CE}	0,05406	0,0133			
b_{SR}	0,05084	0,07308			
b	0,10292	0,13474	0,09143	0,13714	0,275 ^(a)

^(a)Ref[10].

Tableau (IV-6) : Paramètre de désordre $b(eV)$ du gap énergétique de l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ calculé par la méthode de *Zunger* et ajusté par l'équation quadratique.

IV-6-2-c. Propriétés thermodynamiques

Dans cette section on va étudier la phase de stabilité de nos alliages ternaires. L'étude d'un alliage exige l'étude de sa stabilité tant qu'il est composé d'autres matériaux. Pour

réaliser cette étude, on a calculé l'énergie libre de *Gibbs* d'un mélange $\Delta G_m(x, T)$ pour avoir le diagramme de phase $T-x$ et obtenir ainsi la température critique T_C de l'alliage. Plus de détails sur ces calculs se trouvent dans les références [26-28]. L'énergie libre ΔG_m d'un alliage est exprimée comme suit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (IV - 17)$$

$$\text{Où} \quad \Delta H_m = \Omega x(1-x) = E_{Tot}^{A_x B_{1-x} C} - xE_{Tot}^{AC} - (1-x)E_{Tot}^{BC} \quad (IV - 18)$$

$$\text{Et} \quad \Delta S_m = R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (IV - 19)$$

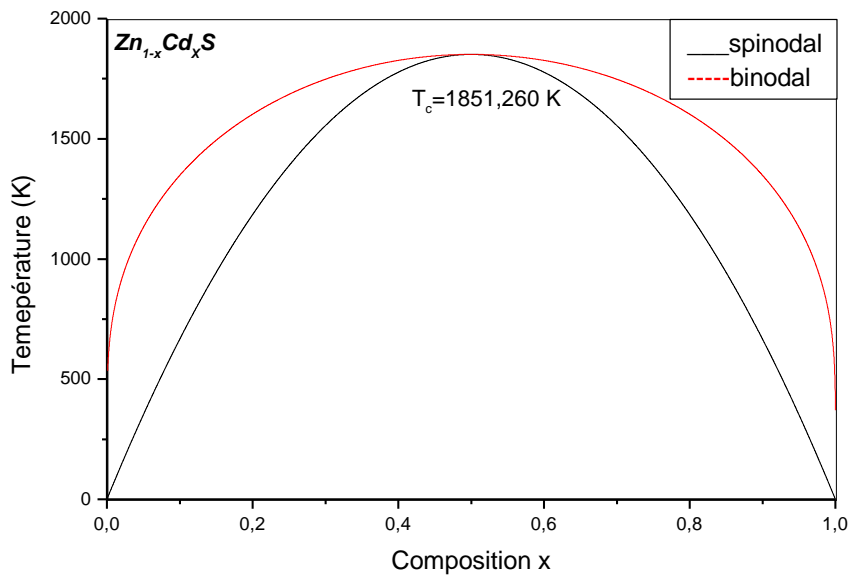
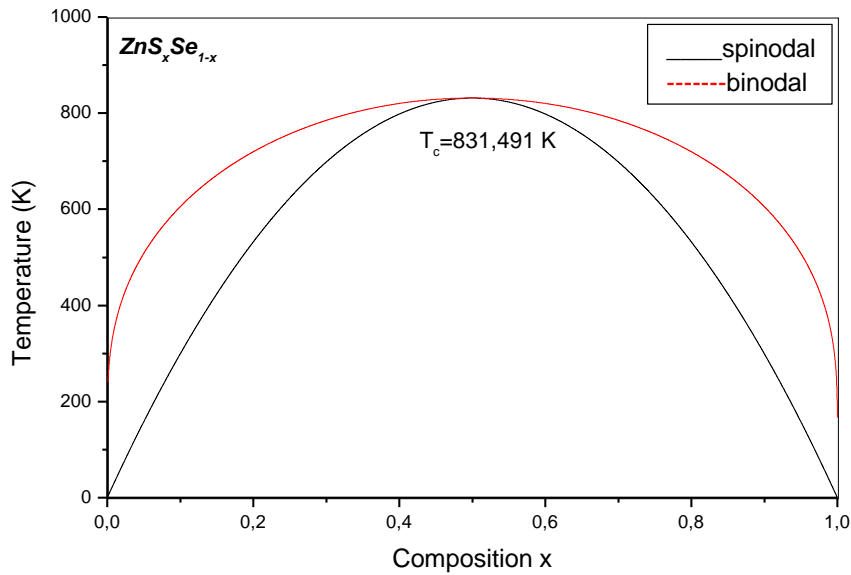
ΔH_m et ΔS_m sont l'enthalpie et l'entropie du mélange respectivement, Ω est le paramètre d'interaction qui dépend du matériau, R est la constante des gaz et T est la température absolue. On calcule ΔH_m pour obtenir Ω en fonction de la concentration x . Le paramètre d'interaction augmente linéairement avec la concentration x . En lui effectuant un ajustement linéaire, on obtient le paramètre d'interaction de chacun de nos ternaires :

$$\begin{cases} ZnS_x Se_{1-x} \rightarrow \Omega(Kcal/mol) = 1.252x + 2.681 \\ Zn_{1-x} Cd_x Se \rightarrow \Omega(Kcal/mol) = -2.924x + 7.416 \\ Zn_{1-x} Cd_x S \rightarrow \Omega(Kcal/mol) = -4.177x + 9.453 \\ CdS_x Se_{1-x} \rightarrow \Omega(Kcal/mol) = 0.002x + 2.21 \end{cases} \quad (IV - 20)$$

La valeur moyenne de Ω dans l'intervalle des concentrations $0 \leq x \leq 1$ peut être obtenue à partir de l'équation (IV - 20) pour nos quatre alliages, soient : 3.307 ; 5.954 ; 7.364 et 2.210 *Kcal/mol* pour $ZnS_x Se_{1-x}$, $Zn_{1-x} Cd_x S$, $Zn_{1-x} Cd_x Se$ et $CdS_x Se_{1-x}$ respectivement.

On peut calculer avec précision l'énergie libre du mélange ΔG_m en utilisant les équations (IV - 18) et (IV - 19), puis on calcule ΔG_m pour des différentes concentrations afin d'obtenir le diagramme de phase $T-x$, qui montre les trois régions : stable, métastable et instable de l'alliage. Pour des températures inférieures à la température critique T_C , les deux points binodaux sont déterminés comme les points auxquels la tangente commune touche les courbes ΔG_m , tandis que les deux points spinodaux sont déterminés comme les points auxquels s'annule la deuxième dérivée de ΔG_m : $\delta^2 \Delta G_m / \delta x^2 = 0$. La figure (IV-6) montre les diagrammes de phase de nos quatre ternaires. Chaque diagramme contient les deux courbes binodal et spinodal. Les températures critiques trouvées sont : 831.49K, 1496.76K, 1851.26K et 555.77K pour $ZnS_x Se_{1-x}$, $Zn_{1-x} Cd_x S$, $Zn_{1-x} Cd_x Se$ et $CdS_x Se_{1-x}$ respectivement. Dans le diagramme de phase, la courbe spinodale montre la limite de l'équilibre de solubilité, ou gap de mixibilité. Pour les températures et les compositions qui se trouvent sur cette courbe, on

prédit un alliage homogène. La large gamme qui se trouve entre les deux courbes binodal et spinodal indique que l'alliage peut exister en phase métastable. En conclusion, nos résultats montrent que les ternaires ZnS_xSe_{1-x} et CdS_xSe_{1-x} sont stables à des températures moyennes, tandis que $Zn_{1-x}Cd_xS$ et $Zn_{1-x}Cd_xSe$ sont stables à des températures très élevées.



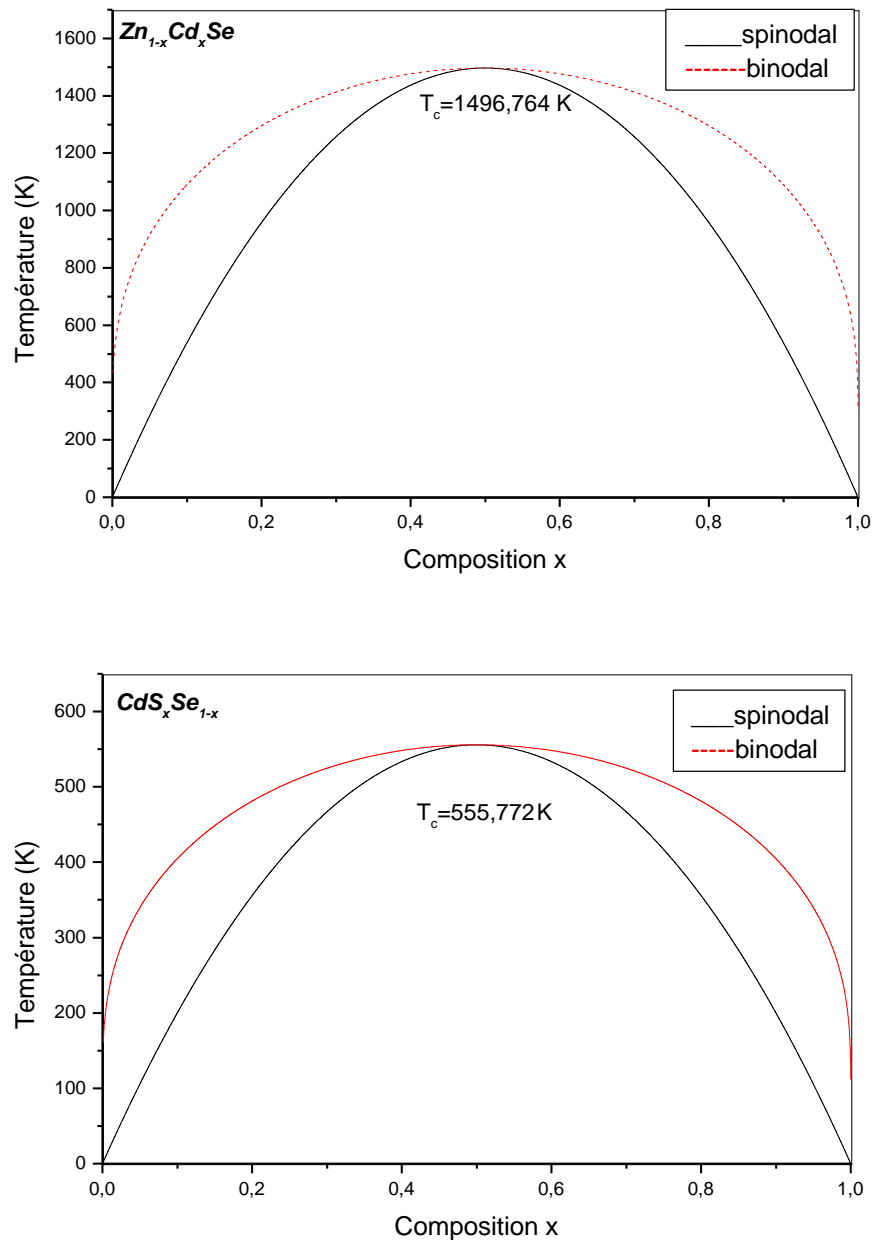


Figure (IV-6): Diagramme de phase T - x des alliages ternaires ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x}

IV-6-2-d. Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques des matériaux est une étape nécessaire afin de connaître leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. On va voir dans cette partie de ce manuscrit l'effet de la température et de

la pression sur quelques paramètres qui caractérisent les alliages tels que : le paramètre cristallin, le module de compressibilité, la température de *Debye*, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation et l'entropie.

Dans l'étude des propriétés thermique, on s'est limité à l'étude de l'alliage ZnS_xSe_{1-x} , pris comme prototype, en appliquant le modèle quasi-harmonique de *Debye* [29], qui est une explication du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes qui forment le solide appelées : les phonons. Il rejoint également la loi de *Dulong et Petit* (*Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit, 1819*)[30] à hautes températures. Cette dernière stipule qu'à une température élevée, la capacité thermique d'une mole d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits.

-Formalisme du modèle quasi harmonique de Debye

L'équation d'état *EOS* (*Equation Of State*) et le potentiel chimique sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'équation d'état d'une phase cristalline donnée détermine son comportement envers des changements des paramètres macroscopique, notamment la pression P et la température T . Le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de *Gibbs* G_m) est la grandeur qui régit la stabilité et la transition de phase du matériau. Pour déterminer l'*EOS* et μ théoriquement, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique : Si un système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de *Gibbs* (*non equilibrium Gibbs energy*) de cette phase [31]. La fonction de *Gibbs* (ou *non equilibrium Gibbs energy*) s'écrit sous la forme suivante :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (IV - 21)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale d'une cellule unitaire, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta(T)$ la température de *Debye* et A_{vib} est le terme vibrationnelle qu'on peut obtenir en utilisant le modèle de *Debye* de la densité d'état des phonons [32] soit :

$$A_{vib}(\theta, T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) - D \frac{\theta}{T} \right] \quad (IV - 22)$$

Tel que n est le nombre d'atomes par cellule unitaire et $D \frac{\theta}{T}$ représente l'intégral de *Debye*. Pour un solide isotrope, Θ s'exprime comme suit [33] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (IV - 23)$$

Avec M la masse moléculaire par cellule unitaire et B_s est le module de compressibilité adiabatique approximé par la compressibilité statique $B(V)$ [34], soit :

$$B_s \cong B(V) = V \left\{ \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right\} \quad (IV - 24)$$

$f(\sigma)$ [32-35] est donnée par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21 + \sigma}{31 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11 + \sigma}{31 - \sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (IV - 25)$$

Le facteur de Poisson σ est égale à 0.25 [36]. En conséquence, la fonction de *Gibbs* $G^*(V; P, T)$ peut être minimiser par rapport au volume :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (IV - 26)$$

La résolution de l'équation (IV - 26) donne l'équation d'état thermique (*EOS*) : $V(P, T)$. Le module de compressibilité thermique B_T , la capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont donnés comme suit [37] :

$$B_T(P, T) = V \left[\frac{\delta^2 G^*(V; P, T)}{\delta V^2} \right]_{P, T} \quad (IV - 27)$$

$$C_V = 3nk_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (IV - 28)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (IV - 29)$$

Où γ est le paramètre de *Grüneisen* défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \gamma \theta(V)}{d \ln V} \quad (IV - 30)$$

Enfin, l'entropie d'un système s'écrit ainsi :

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (IV - 31)$$

Comme premier pas, on prend l'ensemble des valeurs de l'énergie totale calculée en fonction du volume de la cellule primitive ($E-V$). Ces valeurs sont déterminées dans la partie des propriétés structurales précédemment à l'état fondamental $T=0$ et $P=0$ dans le cadre de l'approximation $WC-GGA$ implémenté dans le code $WIEN2K$. Les valeurs de $E(V)$ sont alors ajustées à une équation d'état numérique afin de déterminer ses paramètres structuraux à $P=0$ et $T=0$. Puis, on en tire les propriétés macroscopiques en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques standards. Les propriétés thermiques sont déterminées dans l'intervalle de température $[0,900]$ K, où le modèle quasi-harmonique reste valide. L'effet de la pression est étudié dans l'intervalle de pression $[0,6]$ GPa. On note que les calculs théoriques qui existent dans la littérature donnent les propriétés du matériau à la température zéro absolue seulement, sans parler de l'effet de la température sur ces propriétés, ce qui rend ce travail comme première prédiction théorique des quantités thermiques. Puisque les résultats obtenus montrent le même comportement pour toutes les concentrations, nous avons présenté seulement les résultats concernant la concentration 0,5.

1- Effet de T et P sur le paramètre du réseau :

La figure (IV-7) montre la variation du paramètre du réseau de l'alliage $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$ avec la température à différentes pressions. On voit qu'à une pression donnée, le paramètre de maille augmente quand la température augmente. D'autre part, lorsque la pression augmente, le paramètre du réseau décroît et donc le volume de la maille diminue pour une température donnée. En conséquence le taux d'augmentation du paramètre de maille avec la température diminue en augmentant la pression. Autrement dit : la température provoque l'expansion du matériau et la pression le comprime. On note que la valeur calculée du paramètre de maille de l'alliage $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$ à $T=300K$ et $P=0GPa$ est égale à 5.56Å (d'après la figure (IV-7)).

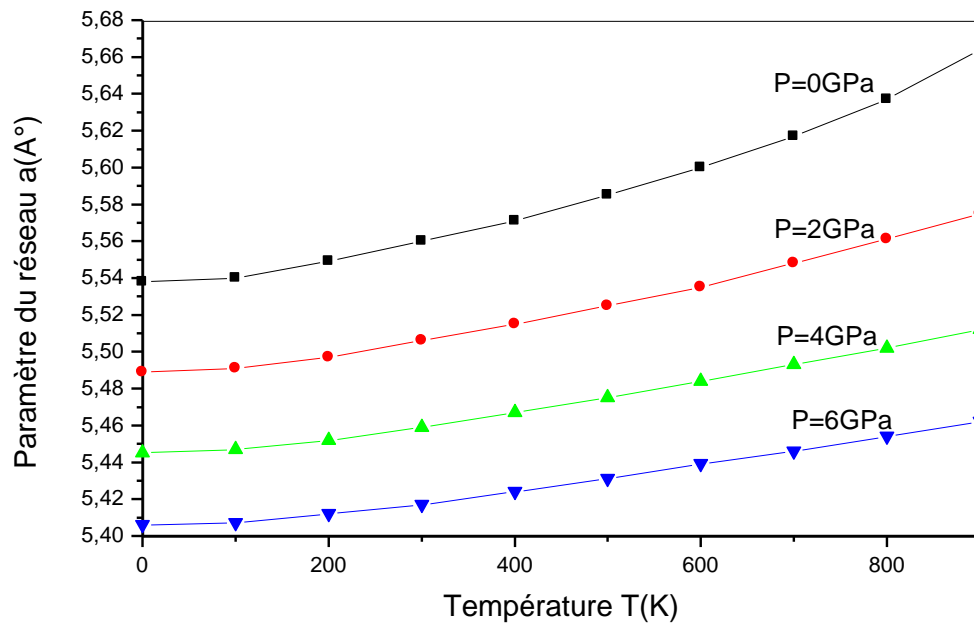


Figure (IV-7): Variation du paramètre de réseau avec la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

2- Effet de T et P sur le module de compressibilité :

Le module de compressibilité représente la résistance du matériau au changement de volume lorsqu'il est comprimé. L'évolution du module de compressibilité avec la température et la pression est exhibée dans la figure (IV-8a). Le module de compressibilité est presque constant de 0 jusqu'à 100K. Mais quand la température s'élève (à $T > 100K$), le module de compressibilité diminue, cela est aperçu pour diverses valeurs de pression. La figure (IV-8b) montre que le module de compressibilité s'accroît presque linéairement avec la pression pour toute température donnée. Donc, la compressibilité augmente avec la croissance de la température à une pression donnée et décroît avec la pression à une température donnée. En conclusion, la dureté de ce matériau décroît avec l'élévation de la température et elle augmente quand il est comprimé. A $T=300K$ et $P=0GPa$, le module de compressibilité de l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ est égale à 63,82GPa.

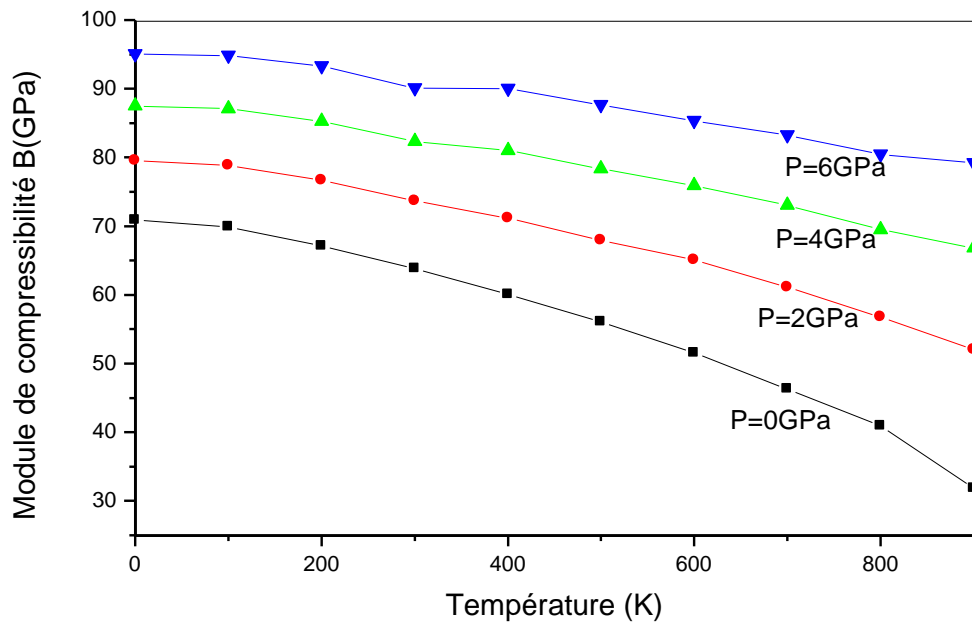


Figure (IV-8a): Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

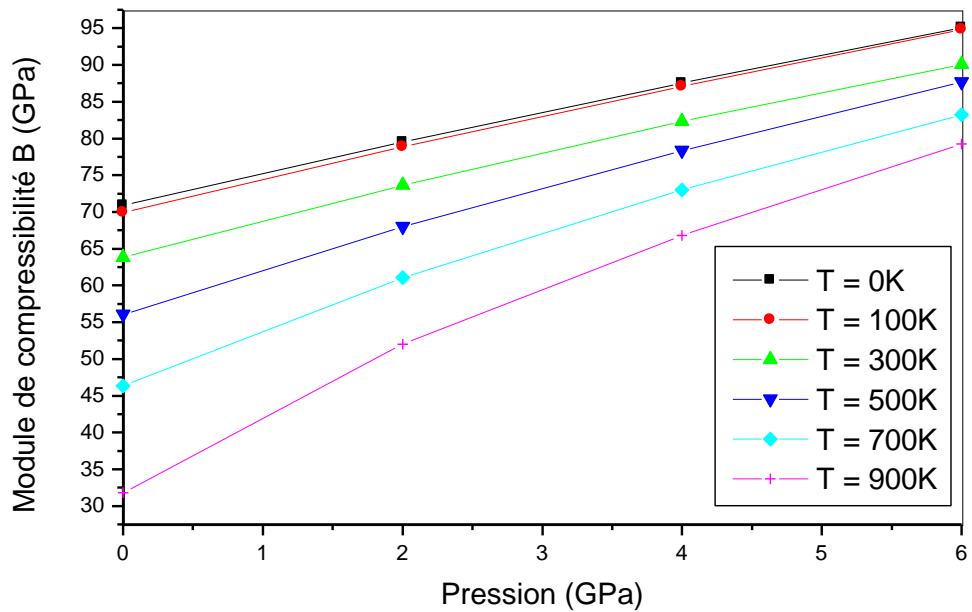


Figure (IV-8b) : Variation du module de compressibilité en fonction de la pression à diverses températures de l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

3- La température de Debye :

La température de *Debye* est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique des solides. Elle est définie comme la température maximale qui peut provoquer une vibration normale des atomes du réseau. La figure (IV-9a) montre que la température de *Debye* est presque constante de 0 jusqu'à 100K, puis elle diminue presque linéairement avec la température aux températures supérieures à 100K. On peut voir aussi que lorsqu'on fixe la température, la température de *Debye* augmente linéairement avec la pression appliquée (figure (IV-9b)). On voit que le comportement de la température de *Debye* envers la température et la pression est similaire à celui du module de compressibilité. Ce résultat est en bon accord avec le fait que la température de *Debye* est proportionnelle au module de compressibilité et qu'un matériau dur exhibe une température de *Debye* élevée. Par conséquent la fréquence de vibration des particules change sous les effets de changement de pression et de température. La température de *Debye* calculée à $T=300K$ et $P=0GPa$ est égale à 350,38K pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

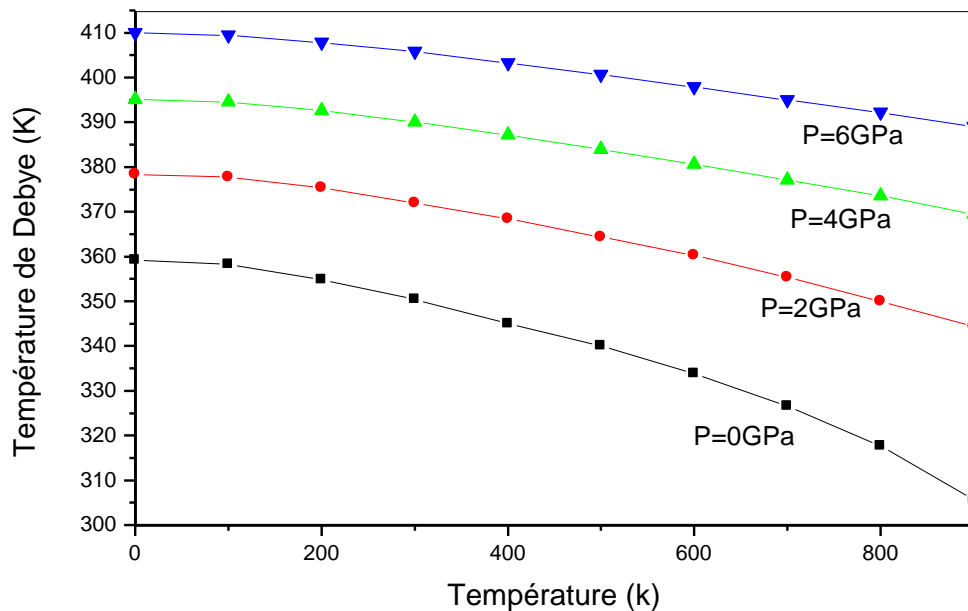


Figure (IV-9a): Variation de la température de *Debye* en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

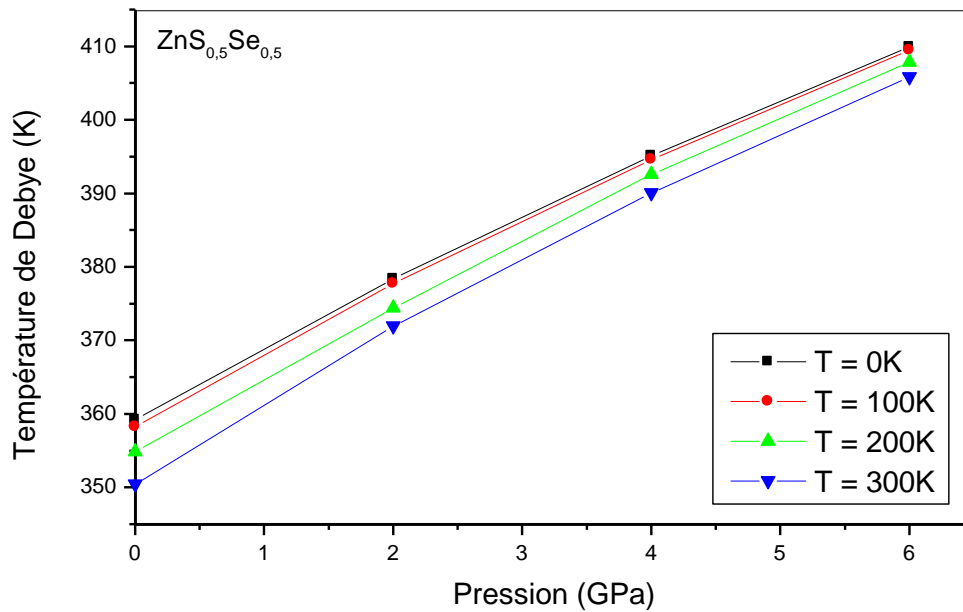


Figure (IV-9b): Variation de la température de *Debye* en fonction de la pression à différentes températures pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

4- Les capacités calorifiques C_V et C_P :

La capacité calorifique des matériaux est un des paramètres thermiques les plus importants qui reflète leurs propriétés vibrationnelles. C'est l'énergie qu'il faut apporter à une mole d'un corps pour augmenter sa température d'un *Kelvin*. L'évolution de la capacité calorifique à un volume constant C_V avec la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ est illustrée sur la figure (IV-10). L'augmentation de la température provoque une croissance rapide de la valeur de la capacité calorifique aux faibles températures (inférieures à 300K), puis elle augmente lentement aux températures élevées en s'approchant de la limite de *Dulong et Petit* qui vaut $49,72 J.K^{-1}.Mol^{-1}$. C'est ce qu'on voit pour tous les solides. On constate aussi qu'à une température donnée, la capacité calorifique C_V diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. La valeur de C_V calculée à $T=300K$ et $P=0GPa$ est égale à $46,64GPa$ pour le ternaire $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

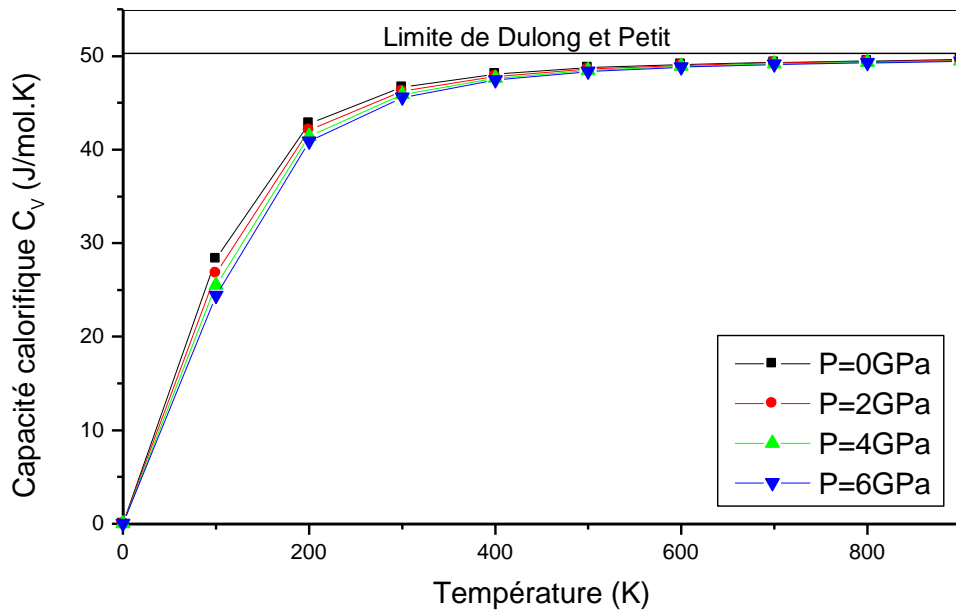


Figure (IV-10): Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

La variation de la capacité calorifique à une pression constante C_P en fonction de la température pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ est illustrée sur la figure (IV-11). Aux basses températures, C_P présente une variation rapide avec la température comme c'est le cas pour C_V . Tandis que pour les hautes températures, C_P augmente très lentement avec l'augmentation de la température, sauf à la pression $P=0GPa$, on voit une augmentation remarquable de C_P aux températures supérieures à $700K$. A une température donnée, la capacité calorifique C_P décroît en augmentant la pression. La valeur calculée de C_P à $T=300K$ et $P=0GPa$ vaut $48,49 J/mol.K$ pour le ternaire $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

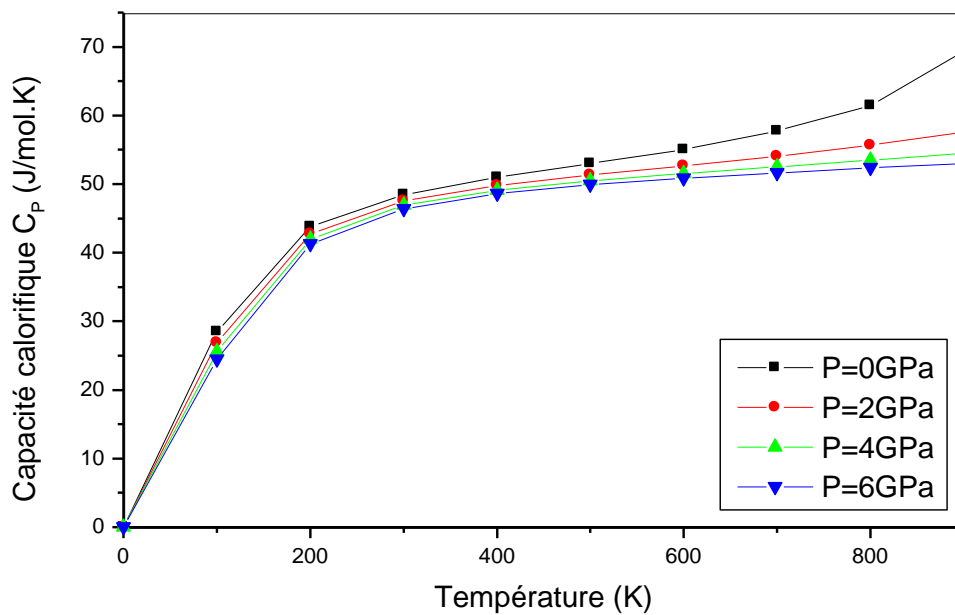


Figure (IV-11): Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

5- Le coefficient de dilatation thermique:

Le coefficient de dilatation thermique α exprime la correspondance entre le volume du matériau et la température qu'il subi. La variation du coefficient de dilatation thermique du ternaire $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ en fonction de la température à diverses pressions est schématisée dans la figure (IV-12). D'après cette dernière, on observe qu'à une pression donnée, il y a une augmentation brusque du coefficient de dilatation avec la température dans l'intervalle $0 < T < 300K$. Aux températures supérieures à $300K$, la dilatation thermique s'accroît lentement avec l'élévation de la température et devient presque constante. De ce fait, les hautes températures n'influent pas sur la dilatation thermique. On peut voir aussi que la dilatation thermique est plus sensible à l'augmentation de la température pour $P=0GPa$. Quand on fixe la température, la dilatation thermique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression. Le coefficient de dilatation thermique α de notre alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ à $T=300K$ et à $P=0GPa$ vaut $6.1 \cdot 10^{-5}/K$.

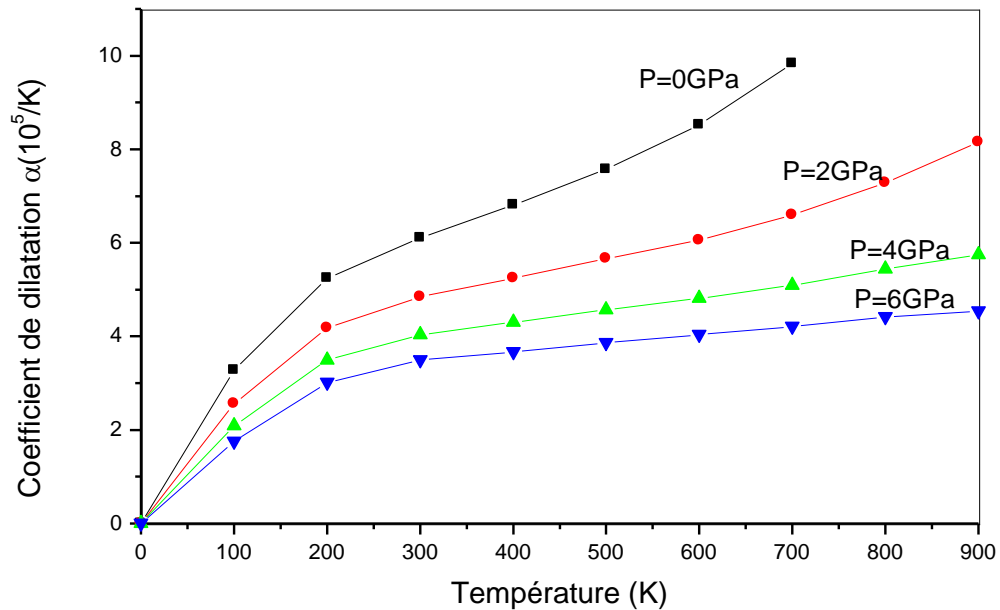


Figure (IV-12): Variation du coefficient de dilatation α en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

6- L'entropie du système:

La dispersion d'énergie et de matière est décrite par l'entropie S . À l'échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme la mesure du désordre d'un système. La dépendance de l'entropie S de notre alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ des deux paramètres : la température et la pression est illustrée dans la figure (IV-13). On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. Par conséquent, la contribution vibrationnelle à l'entropie augmente avec l'augmentation de la température. Il est bien connu qu'aux températures élevées, la contribution des phonons devient importante. A $T=300K$ et $P=0GPa$, l'entropie du matériau $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ est égale à $60.43 J/mol.K$.

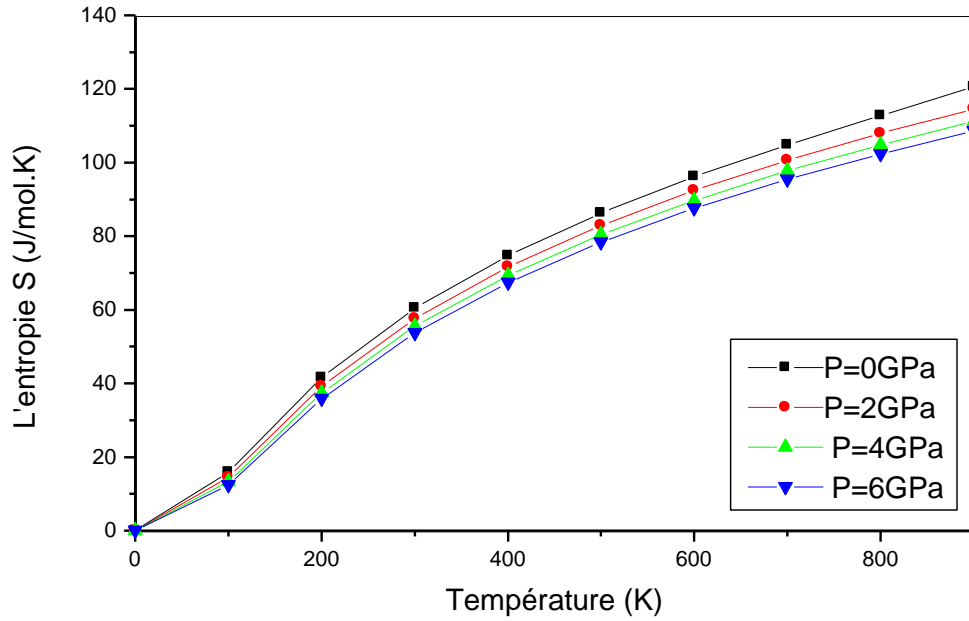


Figure (IV-13): Variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$.

IV-6-3. Etude des alliages quaternaires

Cette partie de ce manuscrit consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$. Ces alliages ont été modélisés par des super cellules de huit atomes. Les concentrations choisies pour x et y sont : 0.25 ; 0.50 ; 0.75 , dont en permutant entre eux, on trouve neuf alliages quaternaires que nous avons calculé leurs paramètres de réseau, modules de compressibilité, gaps énergétiques, énergies de formation, températures de *Debye* et capacités calorifiques. On a achevé cette partie par l'étude de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté aux substrats binaires *CdS* et *GaAs*.

a. Paramètre de maille et module de compressibilité :

Le paramètre cristallin optimisé pour un alliage quaternaire selon la loi de *Vegard* s'écrit :

$$a_{Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}} = xy a_{CdS} + (1-x)y a_{ZnS} + x(1-y) a_{CdSe} + (1-x)(1-y) a_{ZnSe} \quad (IV - 32)$$

Pour les valeurs des paramètres cristallins des composés binaires a_{CdS} , a_{ZnS} , a_{CdSe} et a_{ZnSe} , on avait pris ceux qu'on a calculés par l'approximation *WC-GGA*.

Les résultats concernant le paramètre du réseau et le module de compressibilité à l'équilibre sont toujours obtenus en minimisant l'énergie totale calculée en fonction du volume. Ils sont calculés pour différentes concentrations de cadmium x et de soufre y et rassemblés dans le tableau (IV-7). Nous nous sommes contenté de présenter uniquement nos résultats en raison de l'absence de données théoriques et expérimentales relatives à ce quaternaire et par conséquent nos résultats représentent une référence pour de futurs travaux sur cet alliage.

L'alliage	x	y	Paramètre de maille $a_0(\text{Å})$		Module de compressibilité B(GPa)	
			WC	PBE	WC	PBE
$\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	0,25	0,25	5,728	5,823	63,808	55,578
$\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$	0,25	0,50	5,661	5,754	66,803	57,784
$\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	0,25	0,75	5,590	5,680	69,973	61,036
$\text{Zn}_{0.50}\text{Cd}_{0.50}\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	0,50	0,25	5,846	5,945	60,329	51,946
$\text{Zn}_{0.50}\text{Cd}_{0.50}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$	0,50	0,50	5,780	5,877	62,530	54,391
$\text{Zn}_{0.50}\text{Cd}_{0.50}\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	0,50	0,75	5,710	5,805	65,703	57,099
$\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	0,75	0,25	5,949	6,053	57,168	49,228
$\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$	0,75	0,50	5,884	5,985	59,296	51,345
$\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	0,75	0,75	5,817	5,915	62,095	53,749

Tableau (IV-7) : Variation du paramètre de maille $a_0(\text{Å})$ et module de compressibilité $B(\text{GPa})$ en fonction des concentrations x et y pour les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$.

Les figures (IV-14) et (IV-15) représentent le contour du paramètre de réseau a et celui du module de compressibilité B du quaternaire $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ respectivement. Ils montrent la variation de a et B en fonction de la concentration du soufre (y) à différentes concentrations du cadmium (x) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$. Un faible écart des constantes du réseau est aperçu par rapport à la loi de Vegard. Cet écart est plus remarquable pour les modules de compressibilité par rapport la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

On voit d'après la figure (IV-14) que pour une concentration donnée du cadmium Cd , le paramètre de maille de l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ diminue avec l'augmentation de la concentration du soufre S . D'autre part, pour une concentration fixée du soufre, le paramètre

de maille s'accroît avec la croissance de la concentration du cadmium. Selon la figure (IV-15), on observe l'augmentation du module de compressibilité avec la concentration du Cd pour une concentration fixée du S . Alors que pour une concentration constante du Cd , le module de compressibilité diminue avec l'augmentation du S . Ces comportements de a et B sont dus à la différence de taille entre les atomes du cadmium et du soufre.

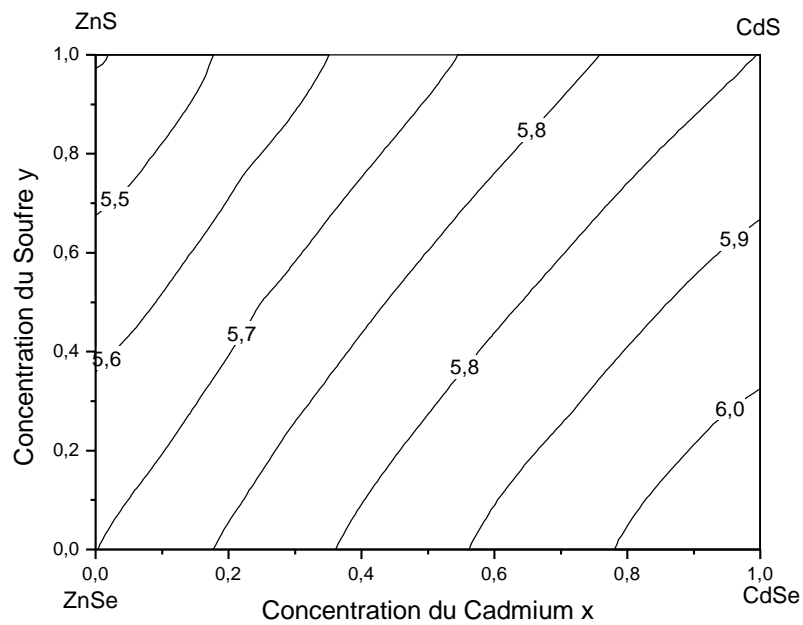


Figure (IV-14): Contour des paramètres du réseau $a(\text{Å})$ en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.

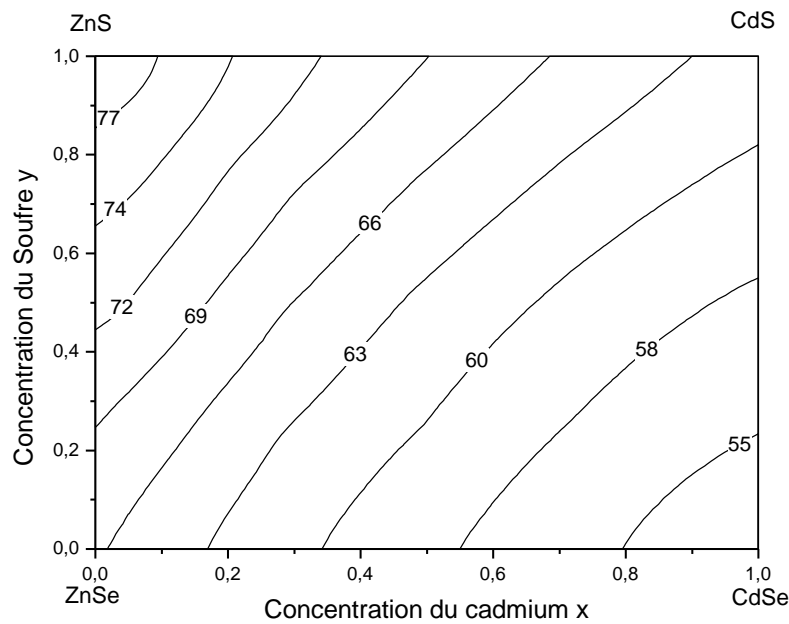


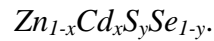
Figure (IV-15): Contour des modules de compressibilité B (GPa) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.

b. Le gap énergétique:

Les bandes énergétiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ ont été calculées par les deux approximations, la *mBJ* et la *EV-GGA*. L'étude électronique de ces alliages a montré qu'ils possèdent des gaps directs dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$, où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques des alliages $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ à diverses concentrations du cadmium x et du soufre y sont mis dans le tableau (IV-8) et illustrés dans la figure (IV-16).

L'alliage	x	y	Gap énergétique $E_g(eV) \Gamma-\Gamma$	
			mBJ	EV
$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.25}Se_{0.75}$	0.25	0.25	2,627	1,944
$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.50}Se_{0.50}$	0.25	0.50	2,821	2,133
$Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.75}Se_{0.25}$	0.25	0.75	3,046	2,352
$Zn_{0.50}Cd_{0.50}S_{0.25}Se_{0.75}$	0.50	0.25	2,377	1,701
$Zn_{0.50}Cd_{0.50}S_{0.50}Se_{0.50}$	0.50	0.50	2,548	1,862
$Zn_{0.50}Cd_{0.50}S_{0.75}Se_{0.25}$	0.50	0.75	2,770	2,069
$Zn_{0.25}Cd_{0.75}S_{0.25}Se_{0.75}$	0.75	0.25	2,214	1,556
$Zn_{0.25}Cd_{0.75}S_{0.50}Se_{0.50}$	0.75	0.50	2,390	1,716
$Zn_{0.25}Cd_{0.75}S_{0.75}Se_{0.25}$	0.75	0.75	2,590	1,896

Tableau (IV-8) : Les gaps d'énergie $E_g(eV)$ dans la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ des alliages quaternaires



On remarque que l'alliage quaternaire $Zn_{0.75}Cd_{0.25}S_{0.75}Se_{0.25}$ présente le plus large gap qui correspond aux concentrations $x=0.25$ et $y=0.75$ et qui vaut $3.046eV$ (calculé par l'approximation *mBJ*). A partir de la figure (IV-16), on voit que les gaps énergétiques varient d'une façon non linéaire avec les compositions x et y et qu'ils s'élargissent avec l'augmentation de la concentration du soufre et s'étrouit avec l'augmentation de la concentration du cadmium, ce qui permet de maîtriser la largeur du gap demandé et donc choisir l'alliage (d'après les concentrations x et y) qui convient avec l'application voulue.

c. L'énergie de formation :

L'énergie de formation de l'alliage quaternaire à différentes concentrations est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$E_{form}(x, y) = E_{ZnCdSSe}(x, y) - xyE_{CdS} - (1-x)yE_{ZnS} - x(1-y)E_{CdSe} - (1-x)(1-y)E_{ZnSe}$$

Telles que E_{ZnS} , E_{ZnSe} , E_{CdS} et E_{CdSe} sont les énergies totales des composés binaires et $E_{ZnCdSSe}$ est l'énergie totale de l'alliage quaternaire. Le contour de cette énergie en fonction des concentrations x et y est illustré dans la figure (IV-17). On voit clairement que l'énergie minimale est située dans les coins, où l'alliage est donc plus stable. Par conséquent, les alliages les plus stables sont ceux qui ont les concentrations tous deux faibles ou grandes ou

une d'elles est faible et l'autre est grande. L'alliage est moins stable pour les concentrations moyennes de x et y (à proximité 50% de cadmium et 55% de soufre).

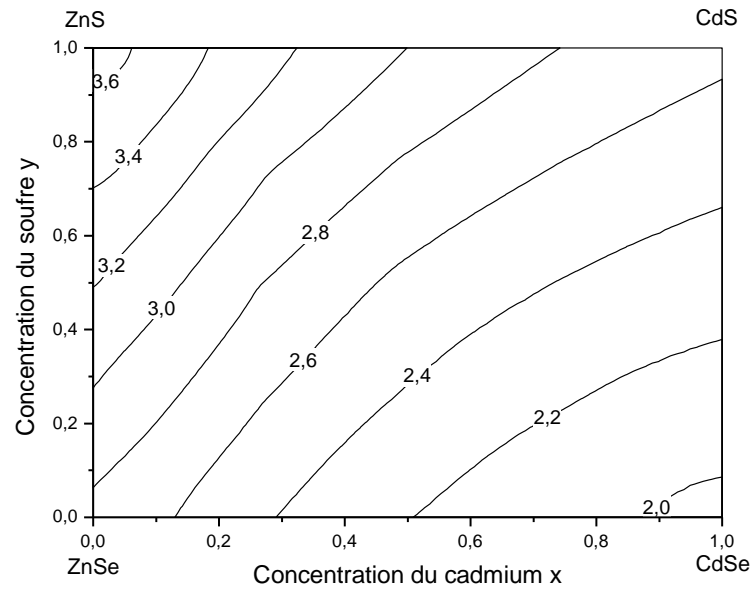


Figure (IV-16): Variation du gap énergétique $E_g(eV)$ en fonction des concentrations x et y des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ en utilisant l'approximation mBJ .

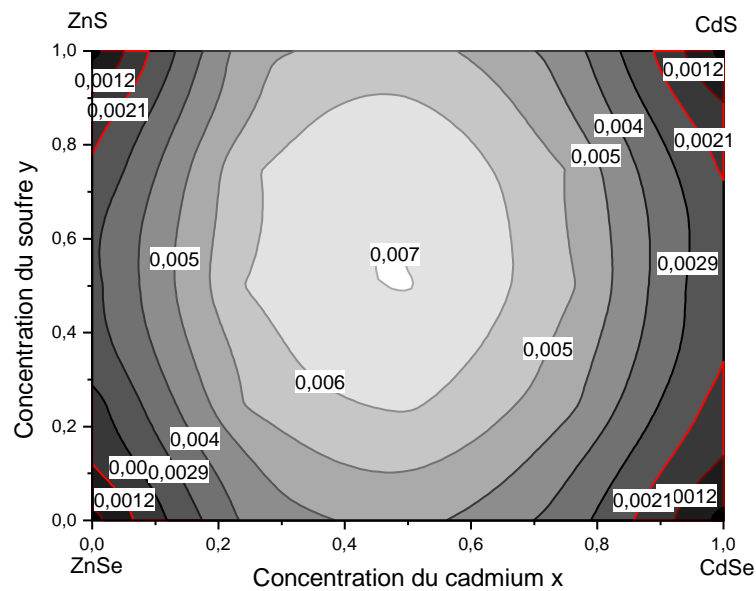


Figure (IV-17): Contour de l'énergie de formation E_{form} ($mRyd/cellule$) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.

d. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du matériau traduisent sa résistance aux fortes contraintes qu'il subit notamment la température et la pression. La figure (IV-18) montre la variation du paramètre de réseau de l'alliage quaternaire $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S_{0.5}Se_{0.5}$ (qui a été pris comme prototype vu que le même comportement est observé pour les autres concentrations) avec la température. On voit que pour une pression donnée, le paramètre de réseau augmente lentement avec la température, pendant que sa diminution avec la pression est remarquable pour une température constante. Pour le module de compressibilité de l'alliage $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S_{0.5}Se_{0.5}$, d'après la figure (IV-19), il est aperçu qu'il décroît lentement et presque linéairement avec la température pour les pressions inférieures à $2GPa$, alors que pour les pressions $P > 2GPa$, sa variation avec la température présente une remarquable non linéarité qui s'accroît avec l'augmentation de la température.

Concernant la température de *Debye*, selon la figure (IV-20), Θ_D varie elle aussi lentement et presque linéairement avec la température pour une pression appliquée. Pendant qu'on fixe la température, on observe une augmentation remarquable de Θ_D avec l'augmentation de la pression. A $T=300K$ et $P=0GPa$, la température de *Debye* vaut $318K$ pour l'alliage quaternaire $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S_{0.5}Se_{0.5}$. La capacité calorifique pour un volume fixe de l'alliage $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S_{0.5}Se_{0.5}$ présente une variation brusque pour les températures inférieures à $300K$ (voir la figure (IV-21)). A partir de cette dernière valeur, le taux de variation de C_V diminue lentement en s'approchant de la limite de *Dulong* et *Petit* comme tous les solides. A $T=300K$ et $P=0GPa$, la capacité calorifique C_V du quaternaire $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S_{0.5}Se_{0.5}$ est égale à $47 J/mol.K$.

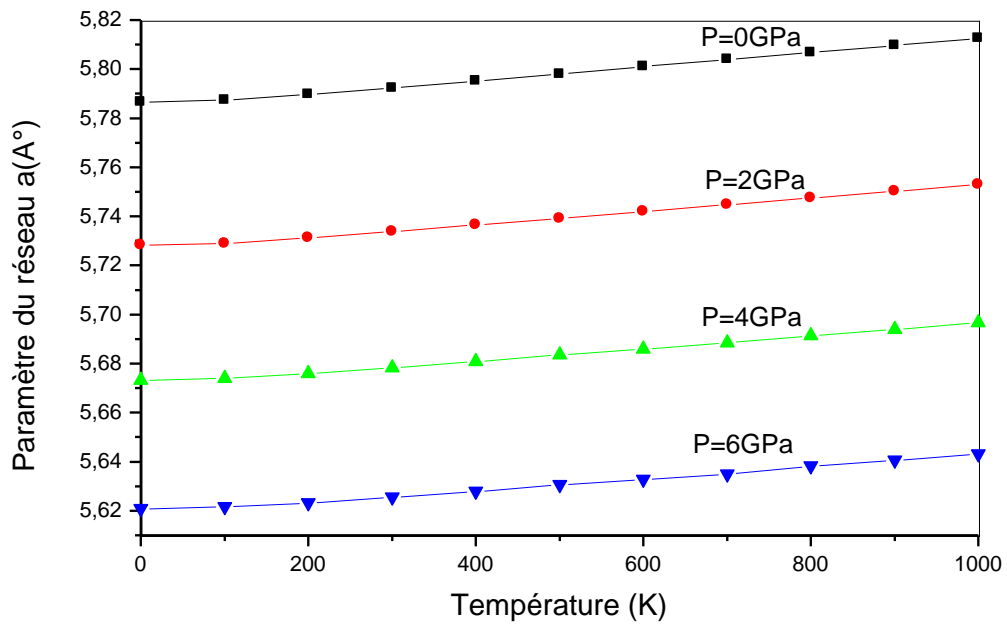


Figure (IV-18): Variation du paramètre de réseau avec la température à différentes pressions pour l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.

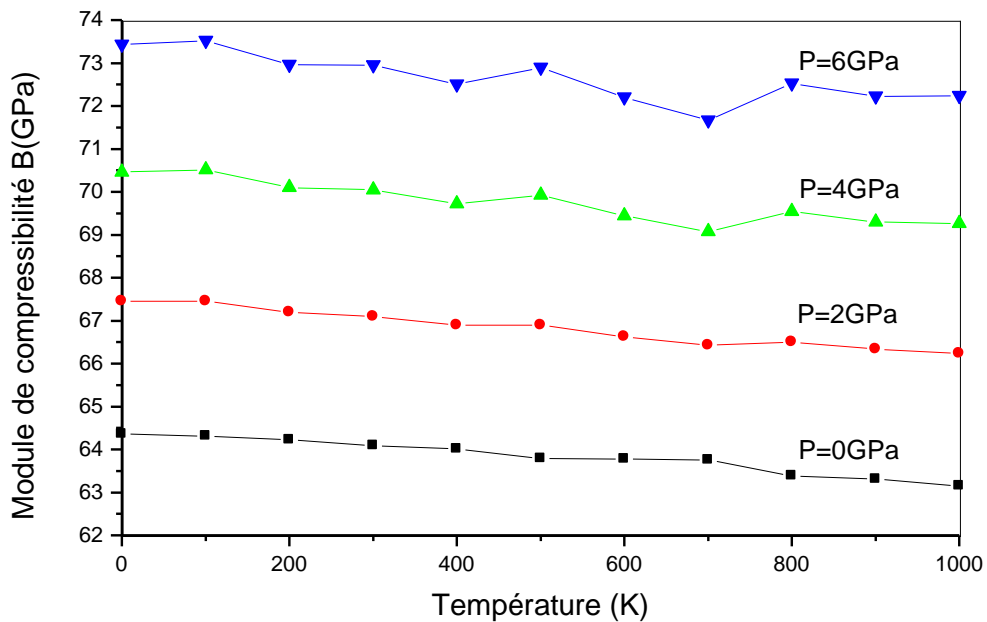


Figure (IV-19): Variation du module de compressibilité $B(GPa)$ en fonction de la température à diverses pressions pour l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.

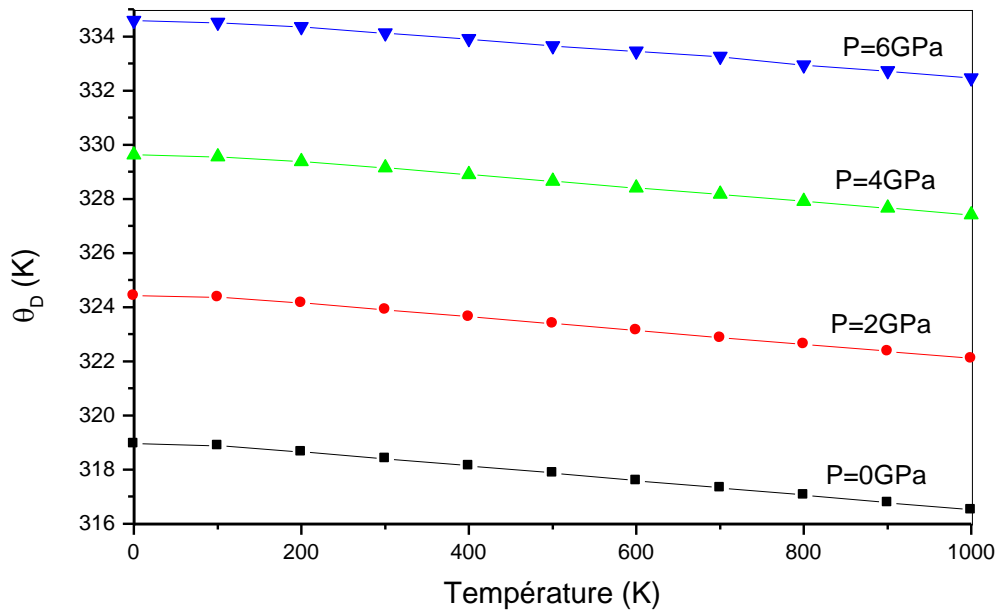


Figure (IV-20): Variation de la température de *Debye* θ_D avec la température à différentes pressions pour l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.

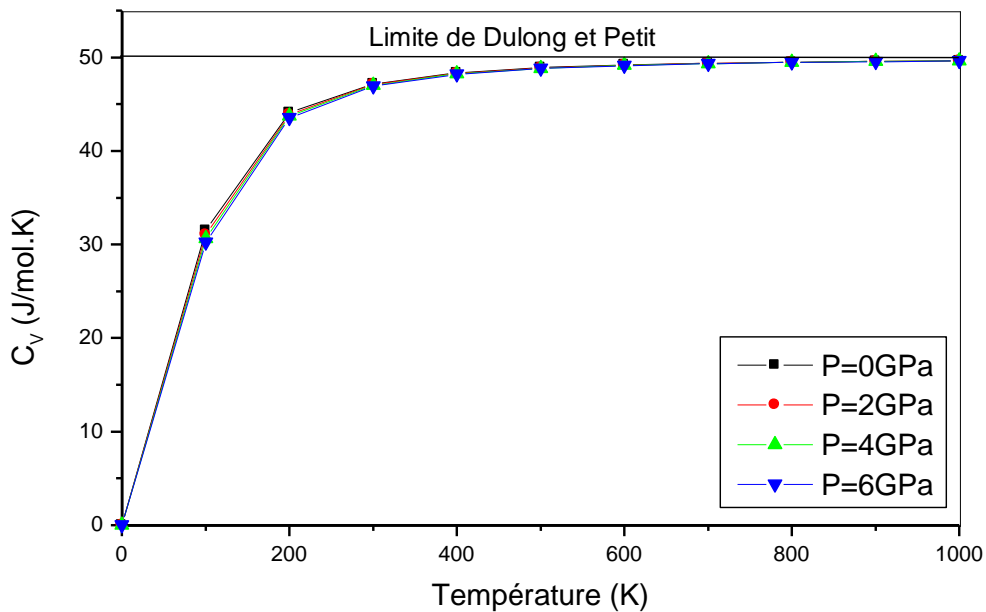


Figure (IV-21): Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à diverses pressions pour l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$.

e. Etude du quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté aux substrats GaAs et CdS :

Comme dernière étape dans cette étude et pour avoir une idée sur les interfaces de cet alliage ainsi que les effets de substrat sur lui, on présente les propriétés de notre quaternaire adapté aux composés binaires *GaAs* et *CdS*. Pour calculer les gaps énergétiques dans ce cas, nous avons adopté des super-cellules cubiques de 64 atomes, où la configuration choisie est toujours celle qui minimise l'énergie totale de l'alliage étudié. Le paramètre de réseau optimisé à l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ est déterminé par l'équation (IV – 32) (selon la loi de Vegard). Après avoir remplacé les paramètres du réseau de nos binaires *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe* par les valeurs qu'on a obtenues en utilisant l'approximation WC-GGA dans l'équation (IV – 32), on égalise le paramètre $a(x,y)$ de l'alliage quaternaire à celui du substrat *GaAs* puis *CdS* (trouvé égale à 5.66Å et 5.84Å respectivement en utilisant la WC-GGA) pour aboutir aux concentrations correspondantes x et y du quaternaire adapté aux deux substrats qui auront les formes suivantes :

Pour le substrat *GaAs* :

$$y = \frac{0.4426x - 0.0092}{-0.0229x + 0.2819} \quad 0 < x \leq 0.62 \quad (IV - 33)$$

Et pour le substrat *CdS* :

$$y = \frac{0,4426x - 0,1836}{-0,0229x + 0,2819} \quad 0.41 \leq x \leq 1 \quad (IV - 34)$$

Avec $0 \leq y \leq 1$ dans les deux cas. De ce fait, on a couvert toutes les concentrations du cadmium : pour les faibles concentrations ($x < 0.41$), le convenable substrat est le composé *CdS*, pour les grandes concentrations ($x > 0.62$), on utilise le substrat *GaAs*. Pour les concentrations moyennes $0.41 < x < 0.62$ les deux substrats paraient convenables. A partir des relations (IV – 33) et (IV – 34), nous avons considéré trois couples de concentrations différentes pour chacun des deux substrats :

GaAs : (2/32, 1/32) ; (13/32, 20/32) ; (20/32, 31/32).

CdS : (15/32, 2/32) ; (23/32, 15/32) ; (29/32, 27/32).

Les figures (IV-22) et (IV-23) montrent les structures de bande des alliages $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}/GaAs$ et $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}/CdS$ pour les concentrations $x=0.06$; 0.40 et 0.60 pour le premier et $x=0.45$; 0.70 et 0.90 pour le deuxième respectivement. Les figures (IV-24) et (IV-

25) décrivent la variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ en fonction de la concentration x en utilisant l'approximation *EV-GGA* pour les substrats *GaAs* et *CdS* respectivement. Le gap varie presque linéairement avec un facteur de bowing relativement faible égale à 0.40 eV pour le substrat *CdS* et un bowing remarquable qui vaut 1.78 eV pour le substrat *GaAs*.

D'après les résultats obtenus, on voit qu'on variant les concentrations x et y dans l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté au binaire *GaAs* et *CdS*, on obtient une gamme de valeurs pour le gap qui varie de 2.024 à 2.157 eV pour le substrat *GaAs* et qui varie de 1.601 à 1.795 eV pour le substrat *CdS* en utilisant l'approximation *EV-GGA*. De ce fait, on a couvert une large gamme de la région visible du spectre qui s'étend de 1.5 à 3 eV .

Les vastes gammes du gap énergétique qu'on a obtenues pour notre alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté aux substrats *GaAs* et *CdS* nous permettront d'aboutir aux différentes propriétés optiques voulues et ainsi de diversifier les applications technologiques de cet alliage et améliorer les performances des dispositifs optoélectroniques.

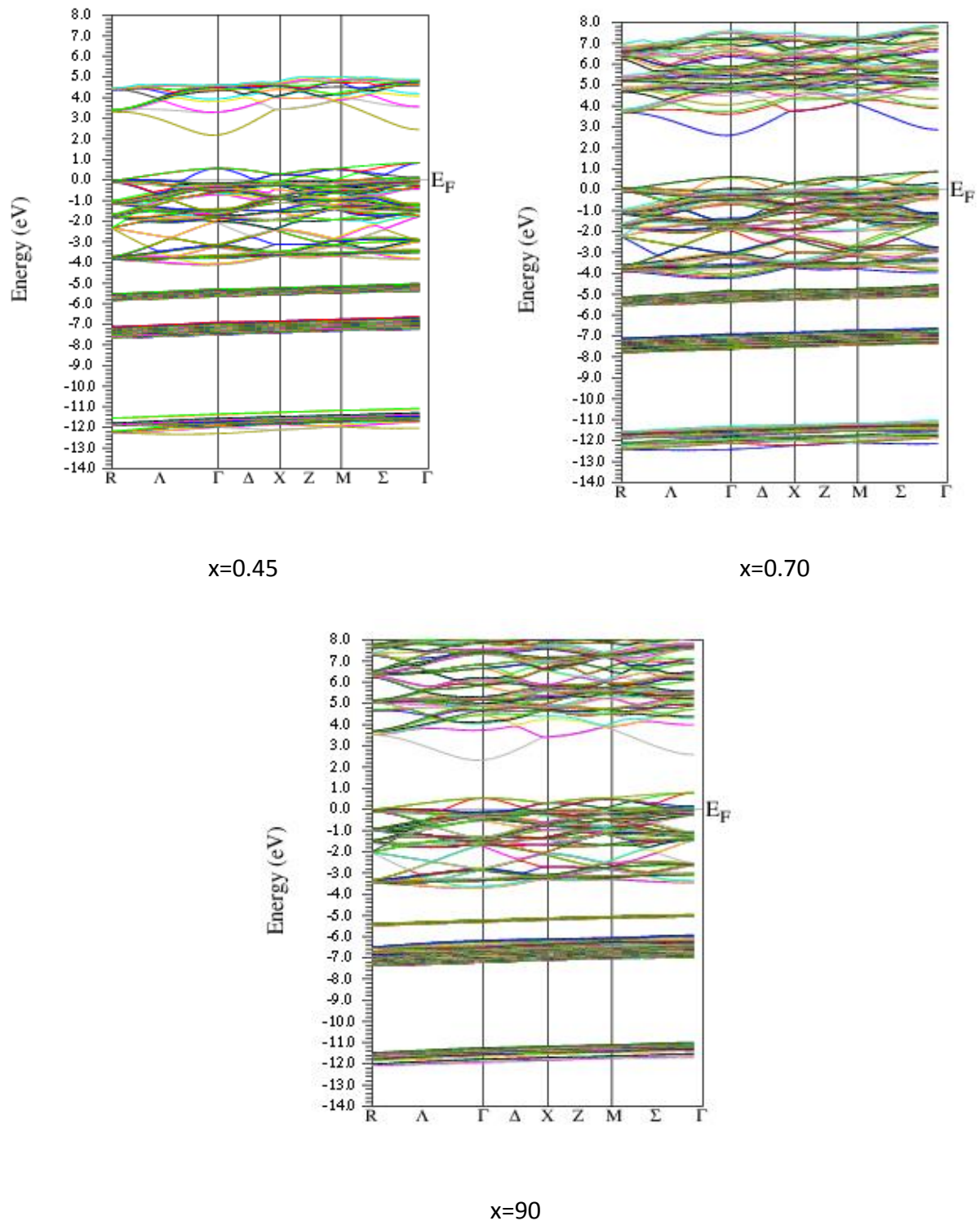


Figure (IV-22) : Structures de bande du quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté au substrat CdS pour les concentrations $x=0.45$; $x=0.70$; $x=0.90$ calculées par la *EV-GGA*.

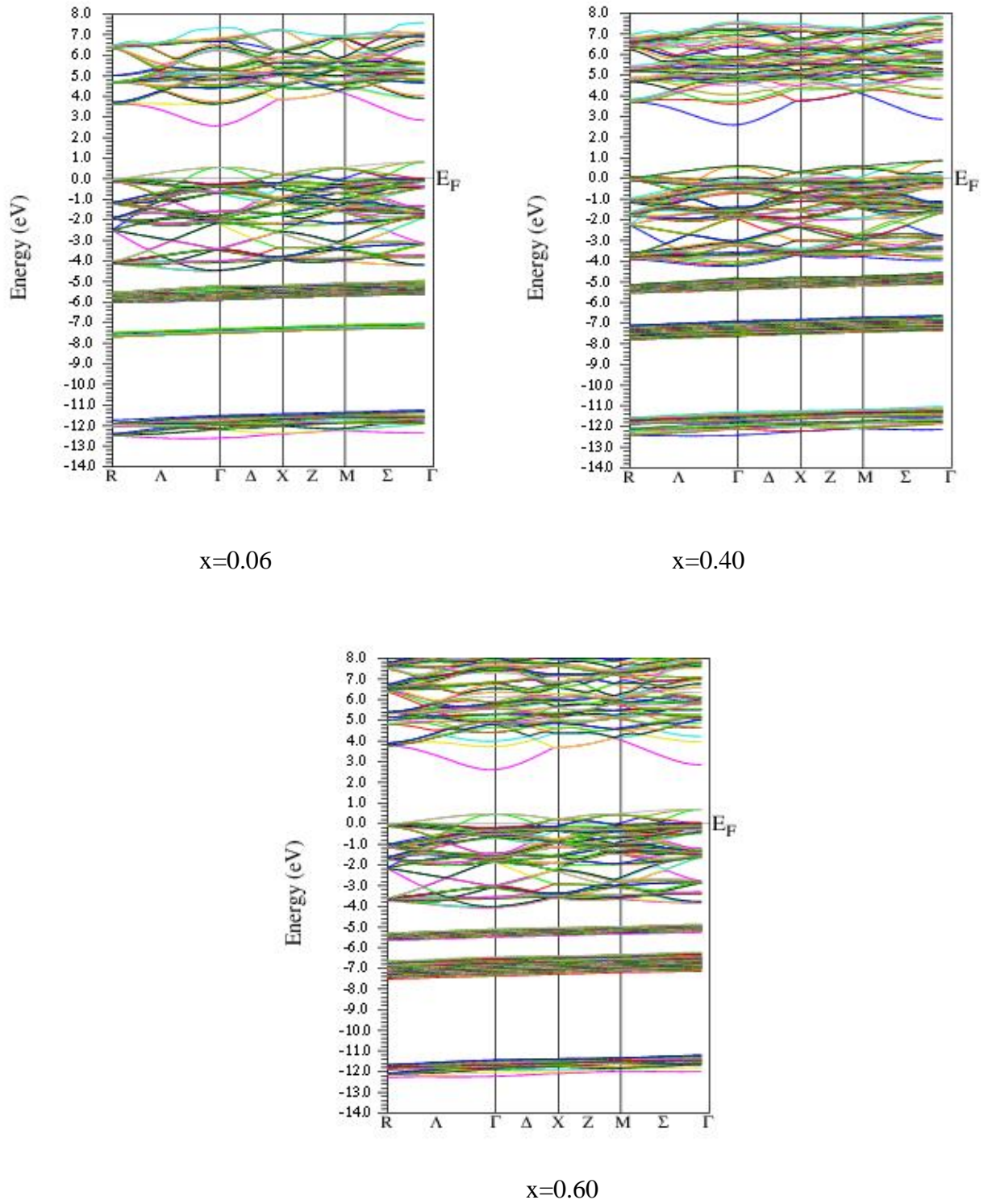


Figure (IV-23) : Structures de bande du quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté au substrat $GaAs$ pour les concentrations $x=0.04$; $x=0.40$; $x=0.60$ calculées par la $EV-GGA$.

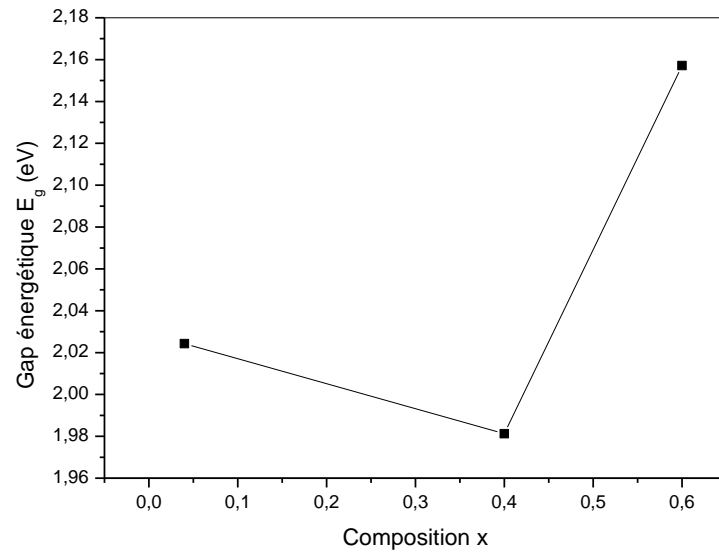


Figure (IV-24): Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté au substrat $GaAs$, en fonction de la composition x calculé par la $EV-GGA$.

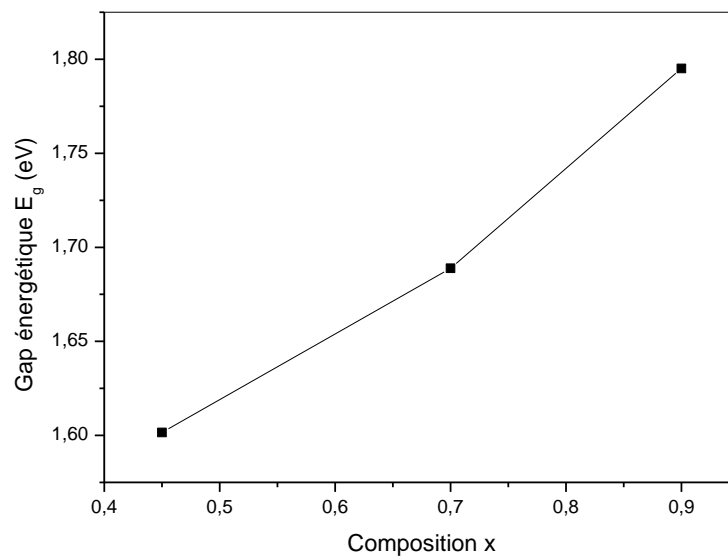


Figure (IV-25): Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté au substrat CdS , en fonction de la composition x calculé par la $EV-GGA$.

Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B42 (1975) 3060.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, (2008).
- [3] Z. Wu, R. E. Kohen, Phys. Rev. B73 (2006) 235116.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996) 3865.
- [5] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47(1993) 13164.
- [6] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401 (1).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [8] H. Okuyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57(1998) 2257.
- [9] O. Madelung, Landolt Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17b (1982).
- [10] K. Hacini et al. Comput. Mater. Sci. 50(2011) 3080.
- [11] U.V.Schwartz et al. Phys. Rev. B 42(1990) 9113.
- [12] F. El Haj-Hassan, B. Amrani, F. Bahsoun, Physica. B 391(2007) 365.
- [13] S. Ouendadji et al. Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 1460-1466.
- [14] H. Baaziz et al., Phys. Stat. Sol. B 243(2006) 1296.
- [15] S. Zerroug, F. A. Sahraoui, N. Bouarissa, Eur. Phys. J. B 57 (2007) 9.
- [16] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, Chem. Phys. 123 (2005) 1.
- [17] B. H. Lee, J. Appl. Phys. 44 (1970) 2984.
- [18] E. Deligoz, Colakoglu, Y. Ciftci, Physica B 373(2006) 124.
- [19] J. E. Peralta, J. Uddin, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 122 (2005) 084-108.
- [20] R. A. Casali, N. E. Christensen, Solid State Commun. 108(1998) 793.

- [21] S. Gemid et al., *Physics Procedia*, 2 (2009) 881-887.
- [22] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Physical Review; B* 83(2011) 195 134.
- [23] L. Vegard, *Z. Phys.* 5(1921)17.
- [24] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* 65(1990) 353.
- [25] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42(1990) 9622.
- [26] R.A. Swalin, *Thermodynamics of solids*, John Wiley & sons, New York, (1961).
- [27] L. G. Ferreira et al, *Phys. Rev. B* 40(1999) 3197.
- [28] Teles, L.K. Furthmuller, J.Scolfaro, L.M.R. Leit, J.R. Bechstedt, F. *Phys. Rev. B.* 62(2000) 2474.
- [29] P. Debye, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789.
- [30] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [31] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [32] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A.Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [33] M. A. Blanco, A.Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* (1996) 368 245.
- [34] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* (2004) 158 57.
- [35] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63(2001) 094107.
- [36] J. P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, (2000) 39.
- [37] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étudié dans ce manuscrit les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ en employant la méthode numérique des ondes planes augmentées et linéarisées *FP-LAPW* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude des constituants de cet alliage qui sont les composés binaires *ZnS*, *ZnSe*, *CdS* et *CdSe* à travers le calcul de leurs paramètres cristallins et leurs modules de compressibilité. Les résultats obtenus étaient en très bon accord avec l'expérience et d'autres travaux théoriques ce qui prouve l'efficacité de l'approximation utilisée la *WC-GGA* devant la *PBE-GGA*. Concernant les structures de bande, ces composés présentent des gaps directs, les valeurs de ces derniers obtenues par l'approximation *mBJ* étaient très proches de l'expérience et ainsi meilleurs que celles de la *EV-GGA* malgré les bons résultats donnés par cette dernière.

Dans la deuxième partie, on a traité les alliages ternaires qui sont présents dans notre quaternaire : ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_{1-x}Cd_xS$, $Zn_{1-x}Cd_xSe$ et CdS_xSe_{1-x} avec des différentes concentrations $x=0.25 ; 0.50 ; 0.75$. Les paramètres de maille trouvés varient presque linéairement avec la concentration montrant ainsi une concordance entre les prédictions de la *DFT* et la loi de *Vegard*. Ceci est à cause des faibles écarts existants entre les paramètres cristallins des composés binaires qui les constituent. Les modules de compressibilité ont présenté une remarquable déviation de la loi de la dépendance linéaire de la concentration (*LCD*). Le faible *bowing* que présente la variation du gap énergétique est dû aux paramètres de réseau proches des composés parents et à la faible différence d'électronégativité entre l'atome substituant et l'atome substitué. L'étude thermodynamique de nos ternaires a montré qu'ils sont stables à des températures élevées. Les calculs prédictifs des propriétés thermiques de nos alliages montrent qu'ils suivent le même comportement avec la variation de la température et à diverses pressions appliquées.

Enfin, on a trouvé pour les alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ que le paramètre de maille augmente avec la concentration x et diminue avec y . par contre, le module de compressibilité augmente avec la concentration y et diminue avec x . Ce quaternaire présente une grande dureté pour de grandes concentrations de soufre et de faibles concentrations de cadmium. Les gaps énergétiques sont toujours directs. Ils s'élargissent avec l'augmentation de la concentration du soufre y et diminuent avec le cadmium x . Le calcul de l'énergie de formation a montré que cet alliage est moins stable pour des concentrations à proximité 50%

de cadmium et 55% de soufre. L'étude thermique du quaternaire $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S_{0.5}Se_{0.5}$ pris comme prototype a montré qu'à $T=300K$ et $P=0GPa$, la température de *Debye* vaut $318K$ et sa capacité calorifique $C_V=47J/mol.K$. On a étudié aussi l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Cd_xS_ySe_{1-y}$ adapté aux binaires *GaAs* et *CdS* et on a obtenu une gamme de valeurs du gap énergétique qui varie de 2.024 à $2.157eV$ pour le substrat *GaAs* et qui varie de 1.601 à $1.795 eV$ pour le substrat *CdS* en utilisant l'approximation *EV-GGA*. Ces gammes de valeurs permettent l'utilisation de cet alliage pour diverses applications optoélectroniques.

On souhaite avoir réussi de donner une idée globale sur les différentes propriétés de cet alliage. En raison de l'absence de données expérimentales concernant cet alliage, ce travail sera une contribution qu'on espère importante dans la littérature et un premier pas pour l'étude d'autres propriétés qu'on n'a pas traité.