



Faculté des Sciences  
Département de Physique

2014

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
**DOCTORAT**

*Thème:*

*Etude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes*

*Option: Physique des matériaux*

*Par*

**Samia LAMRAOUI**

**DIRECTEUR DE THESE: Rachid BENSALÉM**

**Prof. Université de Annaba**

**Devant le jury :**

**Président: Hocine MERADJI**

**Prof. Université de Annaba**

**Examineurs :**

**Houria TRIKI**

**Prof. Université de Annaba**

**Abderrachid BECHIRI**

**Prof. Université de Tébessa**

**Rahima BOULCHFER**

**M.C.A. Université de Skikda**

**Salima SAIB**

**M.C.A. Université de M'sila**

# *Remerciements*

*Ce travail a été effectué au laboratoire de physique des rayonnements LPR ainsi qu'au laboratoire de magnétisme et spectroscopie des solides LMSS, Faculté des Sciences Département de Physique - Université Badji Mokhtar - ANNABA. Tout d'abord, je tiens à remercier tout le personnel de ces laboratoires.*

*Je suis tout particulièrement reconnaissante à Monsieur Rachid BENSSELEM, mon directeur de thèse, pour son encadrement et sa confiance, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour ses conseils techniques et aide illimitée.*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Hocine MERADJI de m'avoir aidé dans la réalisation de ce travail, Je voudrais également le remercier pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'il m'a accordée. Je le remercie également de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Sebtí GHEMID pour ses conseils et aides scientifiques.*

*J'adresse mes chaleureux remerciements aux membres du jury, Messieurs Abderrachid BECHIRI , Houria Triki, Madame Rahima BOULCHFER et Salima SAIB qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse.*

*Je remercie également tous mes collègues, grâce auxquels ce travail a pu être effectué dans une ambiance agréable et sereine. Je leur transmets ici l'expression de ma sympathie.*

# DEDICACE

JE DÉDIE CE TRAVAIL

À MES CHERES PARENTS

À MON MARI : KAMEL

À MES ENFANTS: NADA ET WASSIM

À MES FRERES : ADEL YASSINE ET NADJI

À NORA RAHMA ET SAFIA

À WALA ET CHAMSSOU

À TOUS MES AMIES

**SAMLA**

## ملخص

في هذا البحث قمنا بحساب الخواص البنيوية الإلكترونية و الحرارية للمركبات الثنائية ZnSe , ZnS , ZnTe , MgS , MgSe , MgTe , ومركباتها الثلاثية Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S, Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se, Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te و ذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوي المتزايدة خطيا والتي تركز على نظرية كثافة الدالة بالنسبة للمركبات الثلاثية Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S, Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se, Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te تم الاعتماد على قانون Vegard لحساب انحراف وسيط الشبكة و معامل الانضغاطية و مشتقته كما تم استعمال تقريب WC -GGA و mBJ لحساب الخواص الإلكترونية و المقارنة بينهما و قد تبين أن تقريب mBJ يعطي نتائج قريبة جدا من النتائج التجريبية مقارنة بتقريب WC-GGA

كما تمت دراسة الخواص الحرارية لهذه المركبات بدلالة درجة الحرارة و الضغط تعتبر النتائج المتحصل عليها بالنسبة للمركبات الثلاثية من أهم النتائج لعدم توفر هذه الأخيرة تجريبيا

# Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et thermique des alliages dans la structure zinc blende en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Nous avons utilisé l'approximation WC-GGA pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales. Cependant pour les propriétés électroniques des composés binaires, ternaires et, en plus de l'approximation WC-GGA ; l'approximation mBJ est utilisée pour s'approcher du gap expérimental.

Les valeurs du paramètre du réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles . Les résultats obtenus pour la structure de bandes par l'approximation de mBJ montrent que amélioration considérables par rapport aux autres approximations ainsi que d'autres travaux théoriques et sont plus proches aux données expérimentales.

Nous avons calculé les propriétés thermiques des alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  en fonction de la température et la pression. les résultat obtenus concordent bien avec ceux obtenus par des résultat expérimentales.

# *Abstract*

First-principles calculations are performed to study the structural, electronic and thermal properties of  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  ternary alloys using the full potential-linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT). In this approach the Wu-Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) was used for the exchange-correlation potential. Moreover, the modified Becke Johnson approximation (mBJ) was also used for band structure calculations. The dependence of the lattice constant bulk modulus and band gap on the composition  $x$  was analyzed. The lattice constant for  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  alloys exhibits a small deviation from the Vegard's law. A marginal deviation of the bulk modulus from linear concentration dependence (LCD) was observed for these alloys. The bowing of the fundamental gap versus composition predicted by our calculations is in good agreement with available theoretical data. The microscopic origins of the gap bowing were explained by using the approach of Zunger and co-workers. Thermal effects on some macroscopic properties of  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  alloys were investigated using the quasi-harmonic Debye model, in which the phononic effects are considered. This is the first quantitative theoretical prediction of the thermal properties of  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  alloys, and we still expect of the confirmation of experimental studies.

# **SOMMAIRE**

**INTRODUCTION GENERALE** 01

**CHAPITRE I :THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE**

I.1 Introduction	07
I.2 Equation de Schrödinger a un électron-Hamiltonien exact du cristal	07
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer	09
I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	10
I.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I.4.2 Les équations de Kohn et Sham	12
I.4.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	13
I.4.3.1 L'approximation de la densité locale(LDA)	14
I.4.3.2 L'approximation de gradient généralise (GGA)	16
I.4.3.3 Approximation EV-GGA	17
I.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham	17
Références	20

**CHAPITRE II : La METHODES DES ONDES PLANES ET LINEARISEES  
(FP-LAPW)**

II.1 La méthode APW	21
II.2 La Méthode LAPW	23
II.3 Le rôle d'énergie de linéarisation $E_l$	25
II.4 Construction des fonctions radiales non relativistes	25
II.5 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$	27
II.6.Détermination des potentiels	28
II.6.1La résolution de l'équation de Poisson	28
II.6.Le potentiel d'échange et de corrélation	29
II.7Le concept de la méthode FP-LAPW	30
II.8.La méthode LAPW +LO	30
II.9 la méthode APW +lo	31
II.10 Le code Wien2k	31
Références	35

**CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III.1 Détails de calcul	36
III.2. Propriétés structurales	46
III.3 Propriétés électroniques	58
III.4 Propriétés thermiques	56
Références	69
Conclusion générale	72

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b><i>Chapitre I</i></b>		
<b><i>Figure I-1</i></b>	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	<b>19</b>
<b><i>Chapitre II</i></b>		
<b><i>Figure II-1</i></b>	La partition de l'espace selon la méthode APW : sphères atomiques (I) et la région interstitielle (II).	<b>21</b>
<b><i>Figure II-2</i></b>	Le code Wien2k	<b>34</b>
<b><i>Chapitre III</i></b>		
<b><i>Figure III-1</i></b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires MgS.	<b>38</b>
<b><i>Figure III-2</i></b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires MgSe.	<b>38</b>
<b><i>Figure III-3</i></b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires ZnS.	<b>39</b>
<b><i>Figure III-4</i></b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ .	<b>39</b>
<b><i>Figure III-5</i></b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Se$ .	<b>40</b>
<b><i>Figure III-6</i></b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ .	<b>40</b>
<b><i>Figure III-7</i></b>	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xS$ .	<b>44</b>
<b><i>Figure III-8</i></b>	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ .	<b>44</b>
<b><i>Figure III-9</i></b>	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ .	<b>45</b>
<b><i>Figure III-10</i></b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration de l'alliage	<b>45</b>

	$Zn_{1-x}Mg_xS$ .	
<b>Figure III-11</b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ .	<b>46</b>
<b>Figure III-12</b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ .	<b>46</b>
<b>Figure III-13</b>	Structure de bande du composé ZnSe en utilisant l'approximation mBJ.	<b>48</b>
<b>Figure III-14</b>	Structure de bande de l'alliage $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ en utilisant l'approximation WC-GGA.	<b>48</b>
<b>Figure III-15</b>	Structure de bande de l'alliage $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ en utilisant l'approximation mBJ.	<b>49</b>
<b>Figure III-16</b>	Structure de bande de l'alliage $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ en utilisant l'approximation WC-GGA.	<b>49</b>
<b>Figure III-17</b>	Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xS$ fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.	<b>53</b>
<b>Figure III-18</b>	Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.	<b>53</b>
<b>Figure III-19</b>	Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.	<b>54</b>
<b>Figure III-20</b>	Variation du paramètre cristallin en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ .	<b>60</b>
<b>Figure III-21</b>	Variation du paramètre cristallin en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$ .	<b>60</b>

<b>Figure III-22</b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.5}Mg_{0.5}S$ .	<b>61</b>
<b>Figure III-23</b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$ .	<b>61</b>
<b>Figure III-24</b>	Variation du $C_p$ et $C_v$ en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.75}Mg_{0.25}S$ .	<b>62</b>
<b>Figure III-25</b>	Variation de la capacité calorifique à volume constant $C_v$ en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.75}Mg_{0.25}S$ .	<b>62</b>
<b>Figure III-26</b>	Variation de la capacité calorifique à volume constant $C_v$ en fonction de la composition de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xS$ .	<b>64</b>
<b>Figure III-27</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ .	<b>64</b>
<b>Figure III-28</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique $\alpha$ en fonction de la température à différentes concentrations pour l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$	<b>65</b>
<b>Figure III-29</b>	Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$ .	<b>65</b>
<b>Figure III-30</b>	Variation de la température de Debye en fonction de la composition pour l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xS$ .	<b>67</b>
<b>Figure III-31</b>	Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage $Zn_{0.5}Mg_{0.5}S$ .	<b>67</b>
<b>Figure III-32</b>	Variation de l'entropie en fonction de la composition pour l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xS$ .	<b>68</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Chapitre III</i>		
<b>Tableau III-1</b>	Positions atomiques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xS$ .	<b>37</b>
<b>Tableau III-2</b>	Paramètre du réseau ( $a$ ) et module de compressibilité ( $B$ ) calculés de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xS$ comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	<b>42</b>
<b>Tableau III-3</b>	Paramètre du réseau ( $a$ ) et module de compressibilité ( $B$ ) calculés de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	<b>42</b>
<b>Tableau III-4</b>	Paramètre du réseau ( $a$ ) et module de compressibilité ( $B$ ) calculés de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.	<b>43</b>
<b>Tableau III-5</b>	Gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xS$ à différentes concentrations.	<b>50</b>
<b>Tableau III-6</b>	Gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe$ à différentes concentrations.	<b>50</b>
<b>Tableau III-7</b>	Gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$ à différentes concentrations.	<b>51</b>
<b>Tableau III-8</b>	Paramètres de désordre $b$ des alliages $Zn_{1-x}Mg_xS$ , $Zn_{1-x}Mg_xSe$ et $Zn_{1-x}Mg_xTe$ calculés par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique.	<b>56</b>

**INTRODUCTION**  
**GENERALE**

Un progrès énorme a été enregistré dans le domaine de la technologie des semi-conducteurs ; la communauté scientifique s'est trouvée contrainte à consacrer de nombreux travaux à la conception de nouveaux matériaux, capables d'améliorer les propriétés structurales et électroniques de ces dispositifs et ainsi élargir leur champ d'application. Les applications potentielles sont nombreuses : sources lasers dans le bleu ou l'Ultraviolet (UV), source de lumière blanche, détecteurs UV, électronique de puissance. Dans cette optique, les alliages offrent des solutions de taille. Les alliages représentent une classe importante des matériaux utilisés dans l'industrie des nouvelles technologies, ceci est dû au fait qu'on peut contrôler les différentes propriétés telle que électroniques et optiques du système par l'ajustement de la teneur en un composant de l'alliage. Une manière simple et efficace de changer les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs est de former leurs alliages, il suffit de combiner des composés ayant des propriétés différentes pour obtenir un nouveau matériau ayant des propriétés intermédiaires. L'évolution rapide qu'a connue la technologie optoélectronique ces dernières décennies impliquant une soif incessante de matériaux à propriétés optoélectroniques optimales, a poussé la communauté scientifique à explorer de nouvelles perspectives en développant de nouveaux composés semi-conducteurs mixtes du type  $A_{1-x}B_xC$ . L'intérêt particulier accordé à ces phénomènes et spécialement à la synthèse d'alliage de semi-conducteurs à large bande interdite, est fortement motivé par leur utilisation industrielle dans des dispositifs optoélectroniques à forte potentialité [1, 2]. Les alliages semi-conducteurs binaires, ternaires et quaternaires ont fait l'objet récemment de grandes études à la fois fondamentale et expérimentales en vue de nombreuses applications potentielles comme les dispositifs électroniques et électro-optiques [3]. En parallèle à ce développement technologique important, les outils de simulation numérique ne cessent de progresser vers une meilleure prise en compte de la complexité des objets traités. Les moyens de calcul mis au point, ont connu un progrès remarquable où un intérêt particulier a été donné aux méthodes dites *ab initio*. Cet intérêt est motivé par leur particularité à ne dépendre d'aucun paramètre ajustable sur des propriétés connues expérimentalement et ne prenant en compte que les caractéristiques de base (masse, nombre de charge, structure atomique,..) des éléments considérés. Ces codes s'appuient, sur des théories relativement récentes telle que la fonctionnelle de la densité. La validité des calculs *ab initio* actuels est telle que les études expérimentales ne cessent de confirmer des phénomènes n'étant auparavant que des prédictions

Les alliages semi-conducteurs II-VI sont utilisés dans les dispositifs optoélectroniques, allant du bleu au proche ultraviolet de la région spectrale [4] et sont également utilisés pour fabriquer des rayons X et les rayons détecteurs  $\gamma$  [5, 6]. En outre, les matériaux semi-conducteurs II-VI à large gaps contenant Mg sont intéressants pour les dispositifs opto-électroniques dans l'ensemble du domaine visible [7]. En outre Les chalcogénures de magnésium sont des semi-conducteurs à large gap, ils ont un fort impact technologique dû à leurs applications variées en optoélectronique [8] et dans les dispositifs luminescents [9]. Egalement ces semi-conducteurs sont potentiellement un très bon choix comme revêtements protecteurs en raison de leur dureté, de leur haute conductivité thermique, de leur haut point de fusion et leur important module de compressibilité [10, 11]. Les composés semi-conducteurs à base de zinc ont suscité un intérêt considérable tant théoriquement qu'expérimentalement dû à leur vaste champ d'applications, ils sont utilisés comme matériaux de base dans les diodes lasers, les détecteurs infrarouges, et les dispositifs photovoltaïques [12-14]. La plupart des calculs sur ces matériaux ont été effectués en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Par conséquent, une modélisation physique efficace de leurs propriétés structurales et électroniques s'impose en vue d'obtenir une bonne performance des dispositifs électroniques et optiques [15]. Pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des semi-conducteurs à base de zinc et de magnésium, nous avons choisi d'étudier les alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ . Ces alliages sont des candidats prometteurs [16-18] pour leurs gaps d'énergie et leurs constantes du réseau qui peuvent varier dans une large gamme de stœchiométrie  $x$ . L'électroluminescence bleu-violet obtenue à partir de cristaux de  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  a montré que ce matériau pourrait également être utilisée pour des dispositifs émetteurs de lumière de courte longueur d'onde [18]. Un laser bleu-vert à base de Mg contenant des semi-conducteurs II-VI opérant continuellement à température ambiante avec une durée de vie supérieure à 100 h a été déjà démontré [19, 20]. Plusieurs photo-détecteurs à barrière de Schottky utilisant  $Zn_{1-x}Mg_xS$  comme couche active ont été fabriqués; ils pourraient être utilisés comme matériaux actifs pour la détection d'un rayonnement UV moins de 300 nm [21].  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  est un matériau promoteur pour les diodes électroluminescentes (LEDs) à émission verte ou bleue vu son gap énergétique peut varier selon la concentration de Mg de 2.26 à 3.1 eV [22] ou 3.2 eV [23]. Les alliages semi-conducteurs  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  ont des applications dans les dispositifs optiques dans la région bleue [24]. Ils ont été introduits par Okuyama *et al.* en 1991 [17]. L'intérêt particulier accordé

à ces phénomènes et spécialement à la synthèse d'alliage de semi-conducteurs à large bande interdite, est fortement motivé par leur utilisation industrielle dans des dispositifs optoélectroniques à forte potentialité.

Des études théoriques ont été faites pour  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  par de nombreux chercheurs, en utilisant des méthodes empiriques [25-28] et pseudo-potentiels ab-initio [29-31]. Charifi *et al* ont étudié les propriétés structurales et électroniques des alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  par la méthode FP-LAPW [32]. Les propriétés thermodynamiques des cristaux sont très importantes dans de nombreuses applications impliquant la haute pression et haute température. Bien que les méthodes ab-initio ont successivement prédit les propriétés structurales et électroniques de différents matériaux, ces calculs sont très souvent limités aux 0 K températures.

Pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés de ces alliages, nous avons choisi d'étudier leurs propriétés structurales, électroniques et thermiques. Dans ce travail, les propriétés thermiques sont considérées par l'utilisation du modèle quasi-harmonique de Debye [33], et afin de fournir de plus amples travaux sur les alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ , la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) a été combinée avec le modèle quasi-harmonique de Debye.

Cette thèse est divisée en trois parties. Le chapitre I énumère le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité y sont exposés, en soulignant la partie la plus ambiguë de cette dernière, le terme d'échange-corrélation de l'énergie. La compréhension du rôle des interactions est certainement l'un des phénomènes les plus difficiles et les plus importants à résoudre dans la physique de la matière condensée. Le deuxième chapitre a été consacré à l'approche permettant l'application de cette théorie, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) en mettant en évidence l'historique de son évolution faisant de cette méthode ab-initio, une technique qui ne cesse de percer dans le domaine de la physique quantique. Cette approche tient sa force du fait qu'elle ne fait appel à aucune approximation sur le potentiel. Elle permet de traiter les états du cœur sur le même pied d'égalité que ceux de valence incluant ainsi les interactions entre ces états, suspectées de se produire dans certains éléments. Le dernier chapitre de cette thèse décrit l'ensemble des travaux consacrés au traitement des alliages étudiés où nous avons exploré leurs différentes propriétés et nous avons analysé les résultats

obtenus, une comparaison a été faite avec les travaux réalisés sur ces matériaux disponibles dans la littérature.

## Références

- [1] C. Vèrié, *Mater. Sci. Eng.* B43 (1997) 60.
- [2] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, and G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 792.
- [3] C. Jain, J.R. Willis and R. Bulloch, (*Adv. Phys.* 39 (1990) 127.
- [4] C.G. Van der Walle, *Wide Band-gap Semiconductors*, North Holland, Amsterdam, 1993.
- [5] Y. Eisen, A. Shor, *J. Cryst. Growth* 184-185 (1998) 1302.
- [6] A.A. Melnikov, *J. Cryst. Growth* 19 (1999) 6637.
- [7] R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko (Eds.), *II–VI blue/green light emitters: devices physics and epitaxial growth*, *Semiconductor and Semimetals vol.44*, Academic press, New York, 1997
- [8] M.W. Wang, M.C. Phillips, J.F. Swenberg, E.T. Yu, J.O. McCaldin, T.C. McGill, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 4660.
- [9] R. Pandey, S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 211.
- [10] M.A. Hasse, J. Qiu, J.M. Depuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1272.
- [11] S. Albin, J.D. Satira, D.L. Livingston, T.A. Shull, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 31 (1992) 715.
- [12] F. Boutaiba, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlatt. Microstruct.* 46 (2009) 823–832.
- [13] R.L. Gunshor, A.V. Nurmiko, N. Otsuka, *Thin Solid Films* 231 (1993) 190.
- [14] A.V. Nurmiko, R.L. Gunshor, *Physica B* 185 (1993) 16.
- [15] A. Sakly, N.Safta, H. Mejri, *J. Alloys Compd.* 509 (5) (2011) 2493–2495
- [16] H. Okuyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2257.
- [17] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K Akimoto, *Japan. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L1620
- [18] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki and J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2859.
- [19] A. Cavus, L.Zeng, M.C. Tamargo, N. Bamvpha, A. Semendy and A. Gray, *J. Appl. Phys.* 68 (1996) 3446.
- [20] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi and M. Ikeda, *Electron. Lett.* 32 (1996) 552.
- [21] F. Firszt, *Semicond. Sci. Technol.* 8 (1993) 712.
- [22] S.J. Chung, Y. Kwon, C.S. Yoon, B.H. Kim, D. Cha, C.D. Kim, W.T. Kim, C.U. Hong, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 799.

- [23] K. Saito, G. So, T. Tanaka, M. Nishio, Q.X. Guo, H. Ogawa, *Phys. Status Solidi C* 3 (2006) 2673.
- [24] S.A. Park, H.J. Song, W.T. Kim, H.G. Kim, M.S. Jin, C.D. Kim, C.S. Yoon, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3429.
- [25] F. Benkabou , H. Aourag, M. Certier and T. Kobayasi, *Superlatt. Microstruct.* 30 (2001) 9
- [26] Z. Charifi, H. Baaziz and N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004) 273.
- [27] Z. Charifi, H. Baaziz and N. Bouarissa, *Int. J. Mod. Phys. B* 18 (2004) 137.
- [28] K.L. Teo, Y.P Feng, M.F. Li, T.C. Chang and J.B. Xia, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 349.
- [29] A. Zaoui ,*J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 4025.
- [30] A.M. Saitta, S. de Gironcoli and S. Baroni, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2746.
- [31] A.M. Saitta, S. de Gironcoli and S. Baroni, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4939.
- [32] Z. Charifi, F. El Haj Hassan, H. Baaziz, Sh. Khosravizadeh, S.J. Hashemifar and H. Akbarzadeh, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 7077.
- [33] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.

*CHAPITRE I*

*THEORIE DE LA*

*FONCTIONNELLE DE LA*

*DENSITE*

## I.1 Introduction

Au début du XXIème siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules [1] telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique

qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes Atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante.

La résolution de l'équation stationnaire de Schrödinger reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons. Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen (les électrons se déplacent tels des particules indépendantes dans un potentiel effectif généré par les ions et les autres électrons) sont adéquats pour donner réponse au problème. Une preuve formelle de telles approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT).

## I.2. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

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

- Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes ;
- Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie ( $E$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi$ ) d'un système quantique décrit par l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \tag{I.1}$$

où :  $E$ : est l'énergie totale du système

$\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{I.3})$$

Les équations utilisées dans ce manuscrit sont exprimées en unités atomiques (u.a.) ( $\hbar^2 = e^2 = m = \hbar\pi\epsilon_0 = 1$ ).

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

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

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

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

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

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

l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons, ainsi que les différentes interactions entre eux. La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de *Born-Oppenheimer*.
- 2- L'approximation de *Hartree-Fock* ou le formalisme de la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

### **I.3. Approximation de Born-Oppenheimer**

Les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle plusieurs ordres de grandeurs plus petites que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique. Par conséquent, cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron [2]. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur,  $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$ ). L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono électronique ( $T_{\text{él}}$  et  $V_{\text{noy-él}}$ ) et biélectronique ( $V_{\text{él-él}}$ ) :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.4})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \psi_e(r) \quad (\text{I.5})$$

où :  $\psi_n$  est la fonction d'onde nucléaire.

$\psi_e$  est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.4) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

#### **I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

La théorie de la fonctionnelle densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre du théorème établi par Kohn et Sham [5], qui l'a rendue utile par des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] en 1927. Bien que leur approximation ne soit pas suffisamment appropriée pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière dont la DFT fonctionne. Alors que les méthodes Hartree-Fock [3,4] conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), pour les méthodes DFT l'énergie est une Fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ). En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [6] et Fermi [7] qui ont tenté 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. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $\mathbb{R}^3$ , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à  $3N$  variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique ( $\rho$ ).

##### **I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn**

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(r)$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I.6})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I.7})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I.8})$$

où  $V_{ext}(\vec{r})$  représente le potentiel externe agissant sur les particules et  $F[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{I.9})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .

## I.4.2. Les équations de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de densité demeure la méthode la plus utilisée dans les calculs de la structure électronique, elle doit son succès à l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [5] en 1965. Cette approche a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution en la matière a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. Kohn et Sham ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $E[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.10})$$

où :  $T_0[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,  $E_H[\rho(\vec{r})]$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge),  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation et  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \left| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle = \varepsilon_i \left| \varphi_i(\vec{r}) \right\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I.11})$$

où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{I.12})$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.13})$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left| \varphi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (\text{I.14})$$

Les équations (I.11) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, *i.e.* en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$  est obtenu pour lequel l'équation (I.10) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

### I.4.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité.. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver

au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{r-r'}$ .

Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des 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 négligé par la théorie de Hartree-Fock.

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

#### **I.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)**

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*) [9,10], il est supposé que la densité électronique peut être traitée *localement* sous la forme d'un gaz d'électrons *uniforme*. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\vec{r})$  est une fonction variant lentement vis-à-vis de  $\vec{r}$ .

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 (*LDA*) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{I.15})$$

dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.16})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.17})$$

où :  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en  $\rho^{1/3}$  par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{I.18})$$

avec  $\rho = (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$ . Le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{I.19})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [11], et a été donnée par Perdew et Zunger [12] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s \succ 1 \quad (\text{I.20})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s \prec 1 \quad (\text{I.21})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Hedin et Lundqvist [13] et Perdew et Wang [14].

Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité, cette

approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

#### I.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGAs), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, 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 non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I.22})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de Perdew *et al* (1991) [15] et Perdew *et al* (1996) [16] et les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [17] et Perdew [18].

Néanmoins, plusieurs travaux théoriques ont montré que dans le cas de plusieurs matériaux, la structure de bandes de KS reste une prédiction plausible des spectres d'énergies expérimentaux. Cependant, l'échec survient quant à l'utilisation des fonctionnelles comme la *LDA* ou *GGA*, qui tendent à sous estimer la valeur du gap entre les bandes occupées et non occupées (cas des semi-conducteurs). Dans ce travail on ne peut déroger à la règle

### I.4.3.3. Approximation EV-GGA

La lacune majeure des deux approximations (GGA et LDA) est la sous-estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui est jugé trop simple, et pour corriger cette lacune, Engel et Vosko ont montré [19], que La GGA ne s'améliore pas sur l'expansion du second ordre du gradient généralisé due à 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 du gap, mais malheureusement elle demeure pauvre si on s'intéresse aux calculs de l'énergie fondamentale.

### I.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham (I.11) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales *de Kohn-Sham (KS)* écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.23})$$

où les  $\phi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et les  $C_{ij}$  les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.1. On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.24})$$

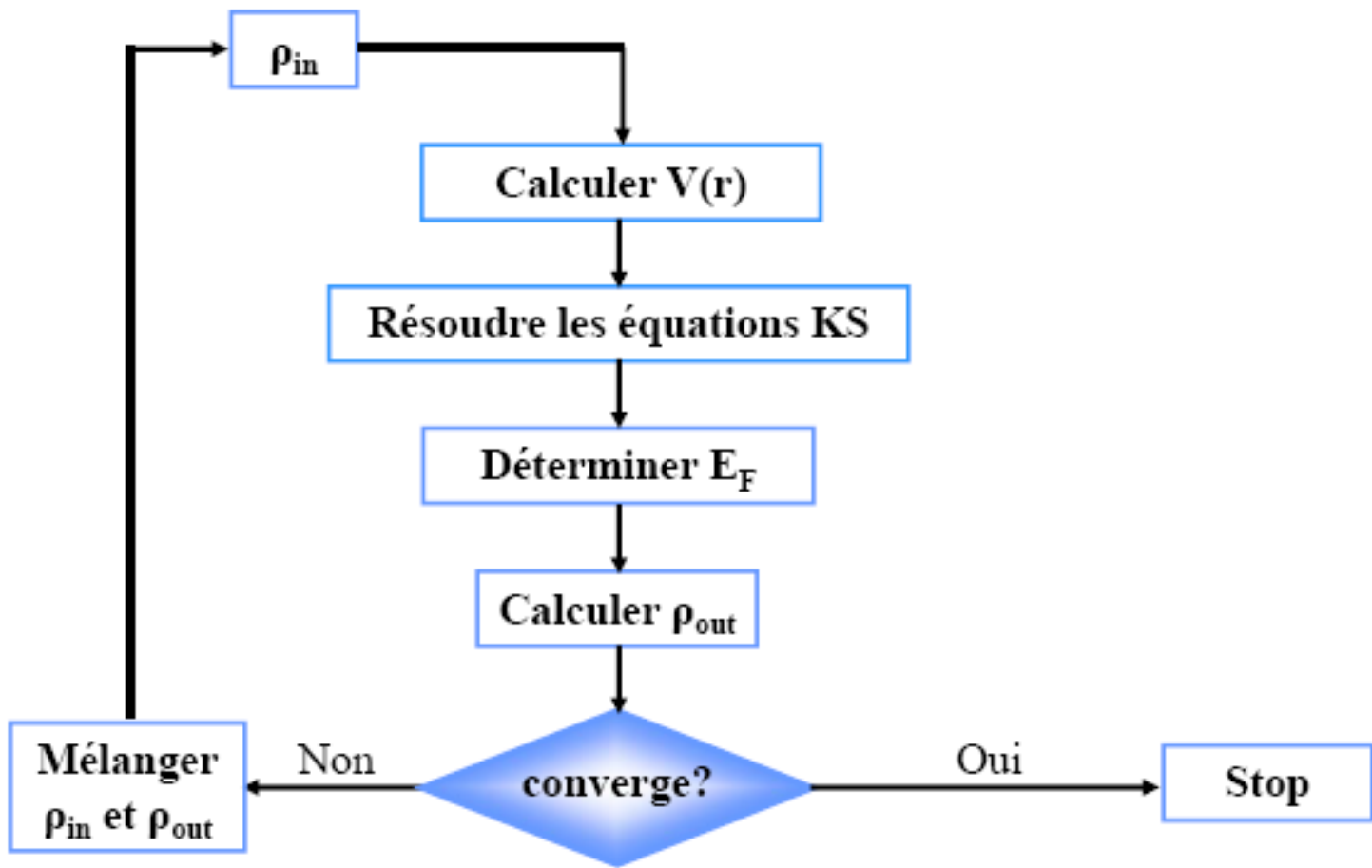
où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation

séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.14).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière

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

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Organigramme du cycle auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité**

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

## References:

- [1] L. Cambi, L. Szego, *Ber. Deutch. Chem. Ges* 64. (1931) 167.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos.Soc.*24, (1928) 28.
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930)126; 62, (1930) 795.
- [5] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev. B* 140 (1965) 1133.
- [6] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*26 (1930) 376.
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48 (1928) 73.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 864 (1964) 136.
- [9] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 5049.
- [10] R.G.Parr and W.Yang,(Density Functional Theory of atoms and molecules), Oxford University Press, New York (1989).
- [11] D.M. Ceperly and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* B 23 (1980)5048.
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [13] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, (1971) 2064.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, (1992) 13244.
- [15] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43 (1992) 6671.
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- [18] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin (1991) 11.
- [19] E.Engel, S.H.Vosko, *Phys.Rev.B* 47 (1993) 13164.

## ***CHAPITRE II***

### ***La Méthode des Ondes Planes***

### ***Augmentées et Linéarisées***

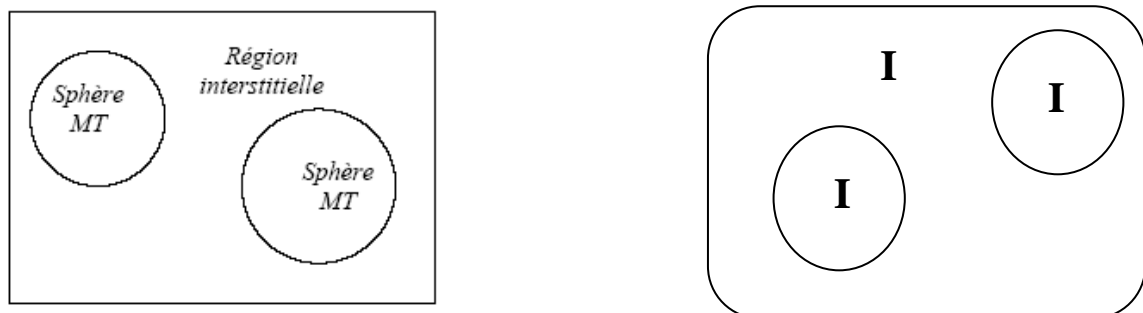
### ***(FP-LAPW)***

## II.1. La méthode APW

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, développée auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Slater [1], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave) [2, 3], développée par Andersen [4], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées APW développée par Slater [1], donc avant d'exposer le principe de la méthode LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

En 1937, Slater [1] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (cf. Fig. II.1) dans lesquels différentes bases sont utilisées : des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques à.



**Figure II-1** : La partition de l'espace selon la méthode APW : sphères atomiques (I) et la région interstitielle (II).

l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle. En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte.

La fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ R_{MT} \quad (r \in II) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec R_{MT} \quad (r \in I) \end{cases} \quad (II-1)$$

$R_{MT}$  représente le rayon de la sphère MT.

$\Omega$  le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement.

$Y_{lm}(r)$  sont les harmoniques sphériques.

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée par :

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

$V(r)$  est le potentiel à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin. Le terme  $E_l$  est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [5].

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions [5,6], premièrement lorsque le potentiel est constant, les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger et deuxièmes lorsque  $E_l$  est une valeur propre, les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

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 existantes dans la région interstitielle. Ainsi, après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_j(K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-3})$$

$A_{lm}$  sont donnés par les coefficients  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ces paramètres sont les coefficients variationnels dans la méthode APW. Dans la région interstitielle les fonctions individuelles d'indice  $G$  deviennent ajustées aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions (APW) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci 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.

Les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R_{MT})$  au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  pour lesquelles  $U_l(R_{MT})$  s'annule à la limite de la sphère, entraînant un séparation des ondes planes et des fonctions radiales : c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [7] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance de la méthode FP- LAPW

## II.2. La méthode LAPW

La méthode LAPW [2, 3] fournit un outil une base plus flexible et plus précis pour le calcul de la structure de bandes des solides. La partition de l'espace est analogue à celle de la méthode APW, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT: ces fonctions sont une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ . Les  $U_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW et  $\dot{U}_l(r)$  doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-4})$$

Ainsi les fonctions de base sont données par:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-5})$$

où  $B_{lm}$  sont des coefficients de la dérivée de la fonction  $U_l(r)$  par rapport à l'énergie, tel que les coefficients  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l(r)$ . Dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentés (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentés (APW's) dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  suivant l'expression :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-6})$$

avec  $O((\varepsilon - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

On résume les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- 1- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande
- 2- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.
- 3- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- 4- La base de la méthode LAPW est plus flexible que celle de la méthode APW car il y a beaucoup plus de liberté variationnelle.
- 5- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

Takeda et Kubler [8] 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  $E_l$  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  $N \gg 2$  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 [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

### II.3. Le rôle d'énergie de linéarisation $E_l$

Les fonctions d'ondes augmentées  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à 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  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### II.4. Construction des fonctions radiales non relativistes

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

- i) Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ .
- ii) Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du moment angulaire de coupure (cutoff)  $l_{\max}$  et pour la représentation du cutoff  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon  $R_{\alpha}$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_{\alpha} G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de LAPW est assurée pour  $R_{\alpha} G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation  $E_l$ .

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-7})$$

où  $V(r)$  est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour  $l = 0$ . La condition au limite qu'on doit vérifier est  $r U_l(r) = 0$ . La dérivée par rapport à l'énergie  $E_l$  est :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-8})$$

Ces équations différentielles peuvent être résolues dans une maille radiale, en utilisant par exemple la méthode "prédicteur – correcteur" [10]. Ce qui implique la normalisation des fonctions radiales et l'orthogonalité des fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$ , on peut développer  $U_l$  sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II-9})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l$  ( $\|\dot{U}_l\|$ ) fournit une indication sur l'intervalle sur lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Particulièrement les erreurs de la linéarisation sont acceptables dans la plupart des cas où  $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$ , où  $E_l$  c'est le paramètre d'énergie, et  $\varepsilon$  est l'énergie de bande. Différentes options sont disponible, si un tel choix ne peut être déterminé qui sont :

- diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le  $E_l$  approprié aux états.

- relaxer la linéarisation en utilisant une extension d'orbitales locales.
- réduire la taille des sphères, en réduisant  $\|\dot{U}_l\|$ .

Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière qui est généralement applicable provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW cherchent à augmenter la taille des bases, et donc dans cette méthode la troisième option peut être une bonne alternative.

### Remarque:

La correction relativiste est importante seulement quand l'énergie cinétique devient importante, en d'autres mots dit, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur des sphères et sont négligés dans la région interstitielle, donc les modifications toucheront uniquement les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien opérant sur elles.

### II.5. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères MT. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle et une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\varphi(k_n) = \Omega^{1/2} \exp ik_n \cdot r \quad (\text{II-10})$$

$$\varphi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-11})$$

Dans cette équation,  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde, et  $K_n$  ( $k_n = k + k_n$ ) un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II-12})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire et la condition de normalisation suivante on obtient

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II-13})$$

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II-14})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - U'_l j_l(n)] \quad (\text{II-15})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-16})$$

$$b_l(k_n) = [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \quad (\text{II-17})$$

## II.6. Détermination des potentiels

### II.6.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation et le terme coulombien  $V_C(r)$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(r)$ ) et du potentiel nucléaire.  $V_C(r)$  qui est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{II-18})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans le réseau réciproque avec la solution triviale :

$$V_C(G) = \frac{4\pi \rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-19})$$

La méthode de résolution dite de la "pseudo charge" due à Hamann [11] et Weinert [12] est basée sur les observations suivantes:

- 1- La densité de charge dans la région interstitielle est faible et elle varie rapidement à l'intérieur des sphères.
- 2- Le potentiel de coulomb dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.
- 3- Une combinaison linéaire d'ondes planes décrit complètement la densité de charge interstitielle.

Le potentiel de Coulomb  $V_{pw}$  peut être calculé directement en utilisant l'équation (II-19). Le problème qui se pose, est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec la vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères, et les conditions aux limites sont connues, il est convenable d'intégrer dans l'espace réel.

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_v V_v^{pw}(\hat{r}) \quad (\text{II-20})$$

Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II-21})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') \right\} \\ - \frac{4\pi r^l}{(2l+1) R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \quad (\text{II-22})$$

Où  $R$  est le rayon de la sphère,  $\rho_v(r)$  est la partie radiale de la densité de charge. Pour  $l = 0$ , la charge du noyau est incluse dans  $\rho_0$ . Ceci revient à ajouter la contribution nucléaire au potentiel de Coulomb.

## II.6. 2. Le potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [13, 14].

Mattheiss [15] a utilisé la formule de Wigner [16] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II-23})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.

## II.7. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom *Full-Potential*. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère  $MT$  et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-25})$$

## II.8. La méthode LAPW + LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère  $MT$ , ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère  $MT$  et participent à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états  $p$  du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie  $3p$  comme des états de cœur en construisant une base incluant les états  $4p$  dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique  $MT$  dans la mesure où les états  $3p$  sont d'énergie trop élevée pour être

confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT, en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états 3p et 4p dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [9] a proposé 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 c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs).

## **II.9. La méthode APW + lo**

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis à vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes les deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [17] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode (LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

## **II.10. Le code Wien 2k.**

Une application réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz [18]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [19, 20], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [21], les oxydes non ferromagnétiques [22] et même les molécules [23].

Le code Wien2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III-2).

**1.Initialisation :** pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ. qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

**NN :** donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-tin.

**LSTART :** génère les 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 ...).

**SYMMETRY :** génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion  $l_m$  pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN :** génère une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSTART :** génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

**2. Calcul SCF :** le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

**LAPW0 :** génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1 :** calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

**LAPW2 :** calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE :** calcule les états de cœur et les densités.

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

**3. Calcul des propriétés :** le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

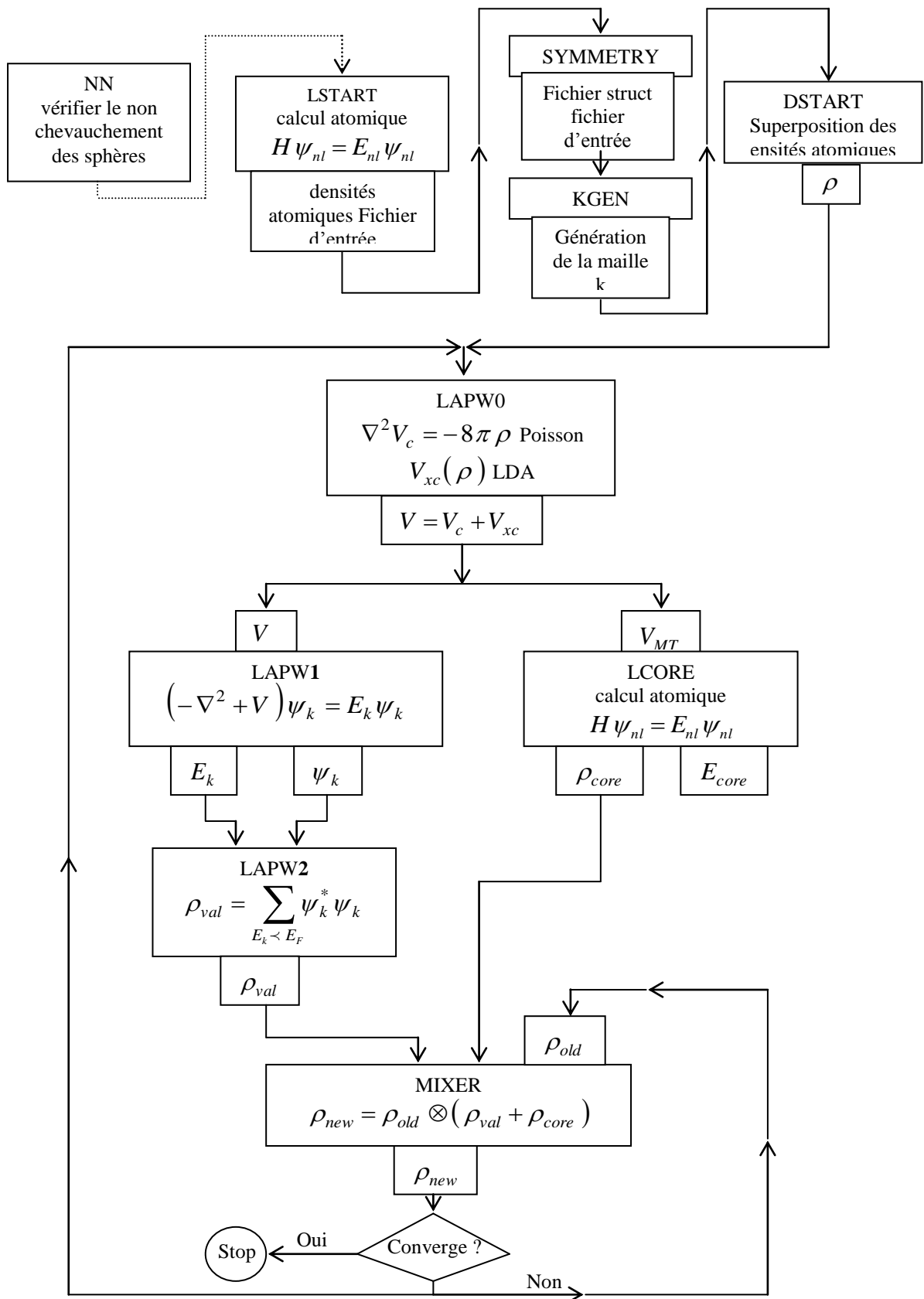
**OPTIMISE :** détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

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

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

**OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

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



**Figure II.2:** Le code Wien2k

## Références

- [1] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [2] N. Troullier et J.L. Martins, *Phys.Rev.B* 43(1991)1993.
- [3]G. Kress, J. Hafner et R.J. Needs, *J.Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 7451.
- [4] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [5] V. Heine et M. J. G. Lee, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1970) 811.
- [6] T. Starkloff et J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16, 521
- [7] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041. 2 (1977).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5 (1979) 661.
- [9] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [10] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [11] D.R. Hamann, *Phys.Rev.Lett.* 42 (1979) 662.
- [12] M. Weinert, *J. Math.Phys.* 22 (1981) 2433.
- [13] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audo Electroacoust.* AU-17, 93 (1969).
- [14] A.D. McLaren, *Math. Comp.* 17 (1963) 361.
- [15] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 823.
- [16] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46 (1934) 1002.
- [17] E. Sjöstedt, L. Nordström et D. J. Singh, *Solid State Commun*, 114 (2000) 15.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [19] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52 (1989) 153.
- [20] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3545..
- [21] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 2051.
- [22] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81 (1996) 545.
- [23] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. lett.* 74 (1995) 1387.

*Chapitre III*  
*Résultats et discussions*

### III.1. Détail de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [1] qui est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2, 3]. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K [4], ce dernier est actuellement très utilisé dans les calculs des structures électroniques des matériaux car ses résultats sont dans la plupart des cas comparables à ceux de l'expérience. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé sous sa nouvelle forme proposée par Wu et Cohen (WC-GGA) [5] qui a donné des résultats concordant mieux avec les résultats expérimentaux que ceux obtenus par la PBE-GGA (Perdew-Burk-Ernzerhof GGA) [6]. Ce pendant pour le calcul des propriétés électroniques, en plus de l'approximation WC-GGA, l'approximation récemment développée par Becke et Johnson (mBJmodified Becke-Jonson)[7, 8] a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques et par conséquent résoudre le problème de la défaillance de la DFT pour les états excités. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons  $R_{MT}$  (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II). Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{max}=10$ , par contre dans la région II, ils sont développés en série de Fourier avec un rayon de coupure  $R_{MT}K_{max}=8$ . ( $R_{MT}$  est le plus petit rayon Muffin Tin dans la cellule unitaire). Les rayons Muffin-Tin ( $R_{MT}$ ) ont été pris égaux à 2.2, 2.0, 2.0, 2.25 et 2.4u.a pour les atomes Zn, Mg, S, Se et Te respectivement. Le nombre des points spéciaux dans la première zone de Brillouin est 47 pour les binaire et 35 pour les alliages. On considère que les calculs auto cohérents (self-consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 0,1 mRy

### III.2. Propriétés structurales

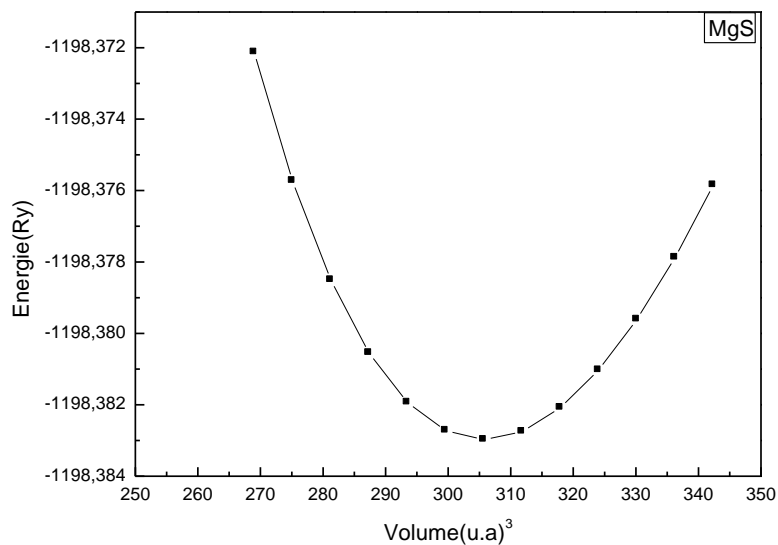
La première étape dans ce genre de calculs, est l'optimisation des paramètres structuraux à savoir le paramètre du réseau et le module de compressibilité. Cette étape est d'une importance capitale, car elle va nous permettre d'accéder au calcul des autres propriétés à travers le paramètre cristallin optimisé. Nous avons calculé les propriétés structurales des alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ , pour une gamme de concentrations

comprise entre 0 et 1. La structure zinc blende a été adoptée pour ces alliages étant donné que leurs composés binaires parents ont cette structure et que nous avons considéré qu'elle ne change pas pour les ternaires. Les alliages étudiés ont été modélisés en prenant des super cellules de huit atomes répétées périodiquement. Pour  $x = 0,25, 0,50$  et  $0,75$ , nous avons remplacé un, deux et trois atomes de zinc, respectivement, par Mg pour obtenir la concentration voulue; les positions des atomes adoptées dans nos calculs pour l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$  sont illustrées dans le tableau 1.

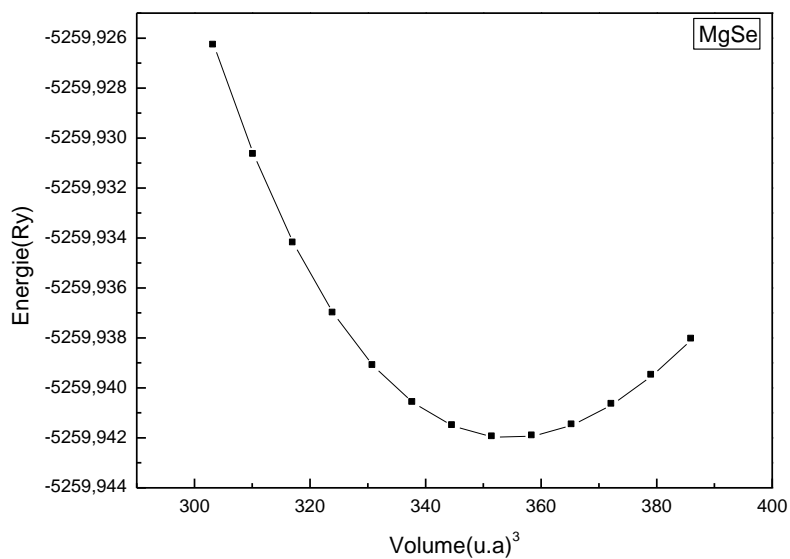
Pour ces structures considérées, l'optimisation structurale a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres des cellules et également les positions atomiques. Nous avons déterminé les paramètres d'équilibre à savoir le paramètre cristallin  $a$  et le module de compressibilité  $B$  en effectuant un calcul auto cohérent de l'énergie totale en fonction du volume, les courbes obtenues ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[9]. Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ . Comme prototypes, nous avons représenté sur les figures III.1-III.6, la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires MgS, MgSe et ZnS, quand aux alliages nous avons présenté les courbes de  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ ,  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Se$  et  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ .

x	Atome	Positions atomiques
0.25	S	(1/4-1/4-1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4)
	Zn	(0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2.0)
	Mg	(0 0 0)
0.5	S	(1/4-1/4-1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4)
	Zn	(0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2)
	Mg	(0 0 0), (1/2 1/2 0)
0.75	S	(1/4-1/4-1/4), (3/4 3/4 1/4), (3/4 1/4 3/4), (1/4 3/4 3/4)
	Zn	(0 1/2 1/2 )
	Mg	(0 0 0) ,(1/2 0 1/2),(1/2 1/2 0)

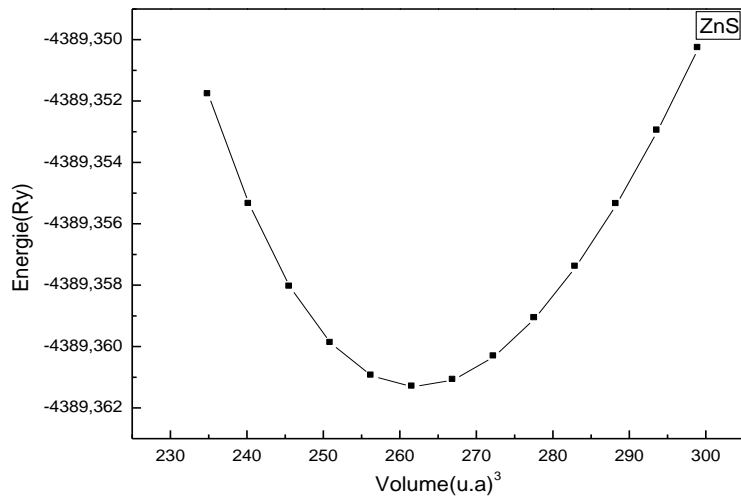
**Tableau III.1** : Positions atomiques de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$



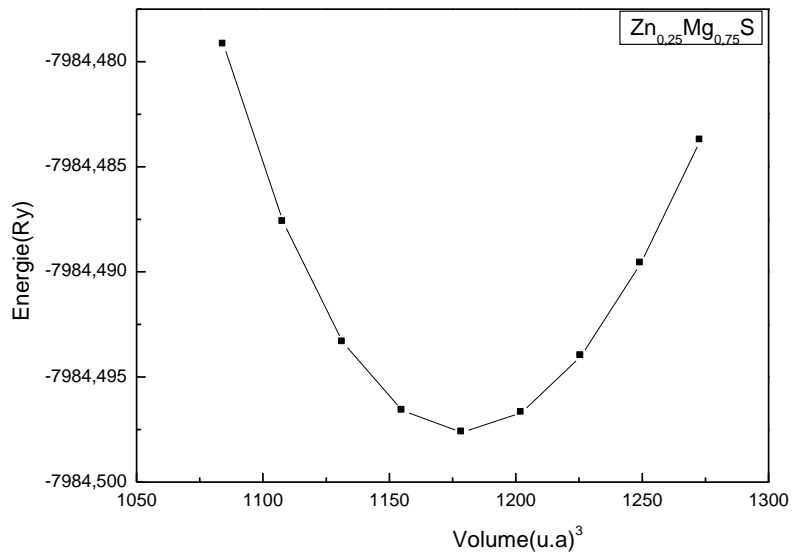
**Figure III.1:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgS.



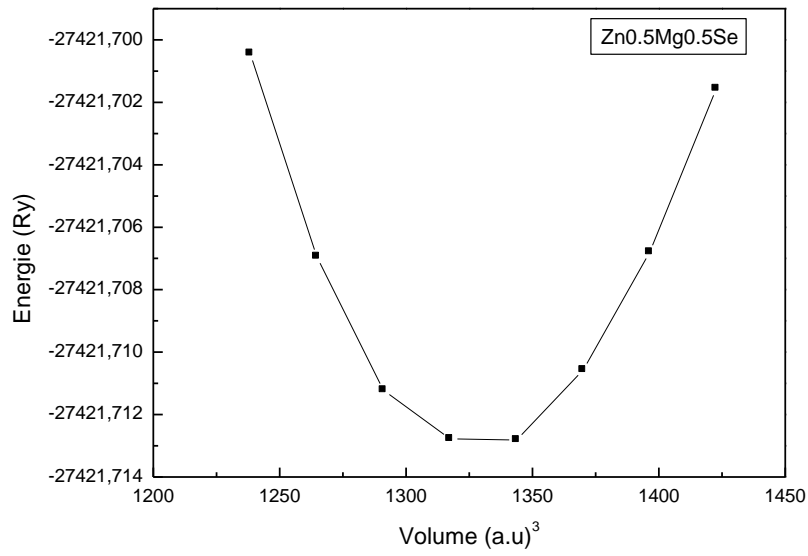
**Figure III.2:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé MgSe



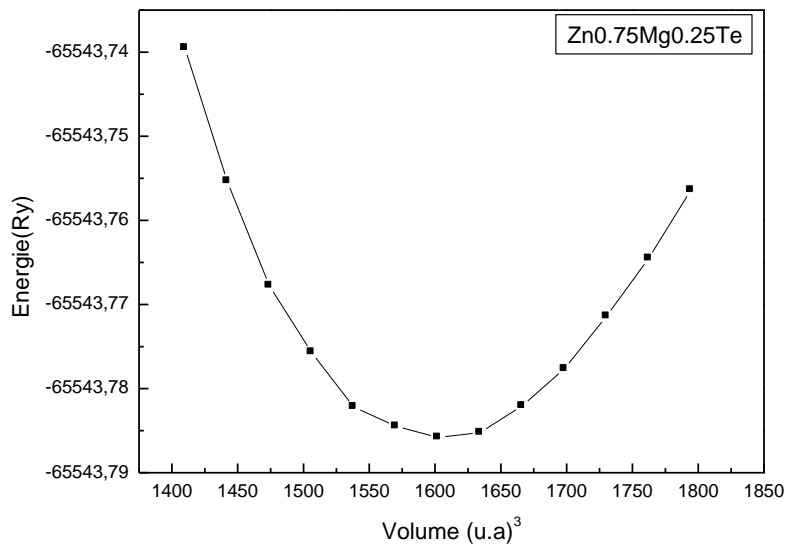
**Figure III.3:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnS



**Figure III.4:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Zn<sub>0.25</sub>Mg<sub>0.75</sub>S



**Figure III.5:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Zn<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>Se



**Figure III.6:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>Te

Les résultats numériques des paramètres cristallins et des modules de compressibilité relatifs aux alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  sont donnés dans les tableaux III.1-III.3. Afin d'affronter nos résultats à ceux d'autres travaux, ces tableaux contiennent également des données expérimentales et théoriques. A partir de ce tableau et concernant les composés binaires, c'est-à-dire les alliages correspondant aux concentrations  $x = 0$  et  $x = 1$ , nos résultats concordent mieux avec l'expérience que ceux obtenus par Charifi *et al*[14] utilisant la même méthode FP-LAPW. Ce constat est dû au fait que nous avons utilisé dans nos calculs l'approximation WC-GGA alors que Charifi *et al* ont utilisé la PBE-GGA, ce qui confirme l'efficacité de la WC-GGA pour le calcul des paramètres d'équilibre. Par conséquent, il est raisonnable de s'attendre à ce que le paramètre cristallin des alliages soit décrit avec une précision similaire.

Comme nous pouvons le voir, le paramètre de maille de  $MgX(x=1)$  est plus grand que celui de  $ZnX(x=0)$ , ( $X = S, Se$  et  $Te$ ),  $a(ZnX) < a(MgX)$ . Etant donné que l'atome anion est le même dans les deux composés, ce résultat peut être facilement expliqué en considérant le rayon atomique de  $Mg$  et  $Zn$ ,  $R(Mg)=1.50\text{Å}$ ,  $R(Zn)=1.35\text{Å}$ , c'est à dire la constante du réseau augmente avec l'augmentation de la taille atomique du cation.

La valeur du module de compressibilité de  $ZnX$  est plus grande que celle de  $MgX$ ,  $B(ZnX) > B(MgX)$ , c'est à dire dans l'ordre inverse à  $a$ , en accord avec la relation bien connue entre  $B$  et la constante du réseau,  $B \propto V_0^{-1}$  [24], où  $V_0$  est le volume de la cellule unitaire.

Les variations des paramètres du réseau en fonction de la concentration des alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  sont représentées sur les figures III-7-III.9, et sont comparées à celles des paramètres obtenus par la loi de Végard [25] (lignes en pointillés). Cette loi suppose que le paramètre cristallin varie d'une manière linéaire en fonction de la composition et est souvent utilisée par les chercheurs dans le calcul relatif aux alliages.

Nos paramètres de maille calculés à des différentes compositions pour les alliages étudiés varient de façon presque linéaire avec des paramètres de désordre (écart à la linéarité) ou fréquemment appelés "bowing" égaux à: -0.008, 0.0057 et -0.0228 Å pour les alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ , respectivement, obtenus en ajustant les valeurs calculées avec une fonction polynomiale. Ce résultat montre qu'il a une bonne concordance entre les calculs DFT et ceux obtenus à l'aide de la loi de Végard. Les faibles valeurs des paramètres de désordre sont attribuées aux faibles différences des paramètres cristallins des composés binaires parents constituant ces alliages. Ce même comportement a été observé dans les travaux de Charifi *et al*[14] et Jobstet *et al*[18]

Alliage	x	Paramètre du réseau $a$ (Å)			Module de compressibilité $B$ (GPa)		
		Ce travail	Exp	Autres calculs	Ce travail	Exp	Autres calculs
		WC-GGA			WC-GGA		
$Zn_{1-x}Mg_xS$	0	5.3765.409 <sup>a</sup>		5.465 <sup>e</sup> , 5.427 <sup>d</sup> , 5.458 <sup>f</sup>	79.904	76.9 <sup>g</sup>	77.4 <sup>e</sup> , 69.62 <sup>e</sup> , 69.30 <sup>f</sup>
	0.25	5.448	-	5.520 <sup>e</sup>	72.747	-	65.14 <sup>e</sup>
	0.5	5.519	-	5.583 <sup>e</sup>	66.905	-	61.12 <sup>e</sup>
	0.75	5.589	-	5.644 <sup>e</sup>	61.815	-	57.66 <sup>e</sup>
	1	5.6585.62 <sup>b</sup>		5.584 <sup>c</sup> , 5.635 <sup>d</sup> , 5.703 <sup>e</sup> , 5.708 <sup>f</sup>	57.860	-	57.5 <sup>e</sup> , 55.46 <sup>e</sup> , 55.59 <sup>f</sup>
$Zn_{1-x}Mg_xS$	0.5	5.519	-	5.583 <sup>e</sup>	66.905	-	61.12 <sup>e</sup>
	0.75	5.589	-	5.644 <sup>e</sup>	61.815	-	57.66 <sup>e</sup>
	1	5.658	5.62 <sup>b</sup>	5.584 <sup>c</sup> , 5.635 <sup>d</sup> , 5.703 <sup>e</sup> , 5.708 <sup>f</sup>	57.860	-	57.5 <sup>e</sup> , 55.46 <sup>e</sup> , 55.59 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Ref [10], <sup>b</sup> Ref [11], <sup>c</sup> Ref [12], <sup>d</sup> Ref [13], <sup>e</sup> Ref [14], <sup>f</sup> Ref [15], <sup>g</sup> Ref [16]

[12]: Pseudo-potentiel abi-initio (LDA)

**Tableau III.2:** Paramètre du réseau ( $a$ ) et module de compressibilité ( $B$ ) calculés de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$  comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

Alliage	x	Paramètre du réseau $a$ (Å)			Module de compressibilité $B$ (GPa)		
		Ce travail	Exp	Autres calculs	Ce travail	Exp	Autres calculs
		WC-GGA			WC-GGA		
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	0	5.658	5.668 <sup>a</sup>	5.635 <sup>d</sup> , 5.738 <sup>e</sup>	66.397	62.5 <sup>g</sup>	63.9 <sup>f</sup> , 58.20 <sup>e</sup>
	0.25	5.727	-	5.815 <sup>e</sup>	60.132	-	52.96 <sup>e</sup>
	0.5	5.801	-	5.877 <sup>e</sup>	55.037	-	49.18 <sup>e</sup>
	0.75	5.875	-	5.938 <sup>e</sup>	51.852	-	47.99 <sup>e</sup>
	1	5.945	5.91 <sup>b</sup> , 5.89 <sup>c</sup>	5.86 <sup>d</sup> , 5.873 <sup>f</sup> , 6.002 <sup>e</sup>	47.779	-	47.0 <sup>f</sup> , 44.48 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Ref [17], <sup>b</sup> Ref [18], <sup>c</sup> Ref [19], <sup>d</sup> Ref [13], <sup>e</sup> Ref [14], <sup>f</sup> Ref [12], <sup>g</sup> Ref [14]

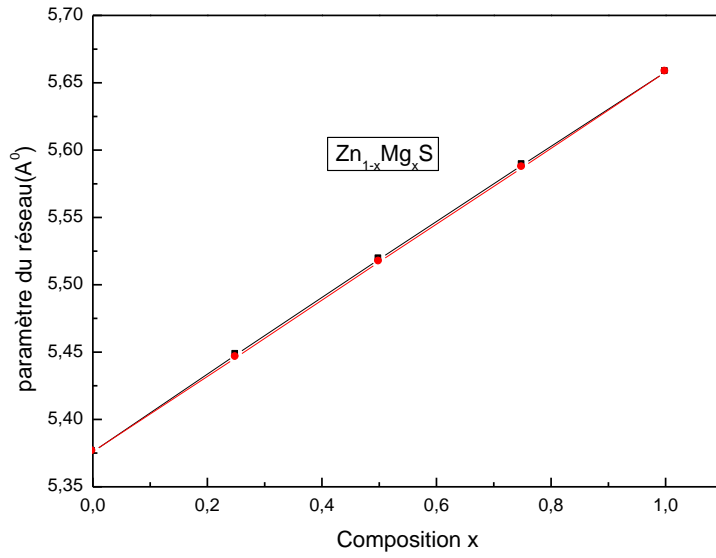
**Tableau III.3:** Paramètre du réseau ( $a$ ) et module de compressibilité ( $B$ ) calculés de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

		<u>Paramètre du réseau <math>a</math> (Å)</u>			<u>Module de compressibilité <math>B</math> (GPa)</u>		
		Ce travail	Exp	Autres calculs	Ce travail	Exp	Autres calculs
Alliage	x	WC-GGA			WC-GGA		
	0	6.100	6.089 <sup>a</sup>	6.074 <sup>d</sup> , 6.198 <sup>e</sup>	51.639	50.5 <sup>g</sup>	47.7 <sup>f</sup> 44.35 <sup>e</sup>
	0.25	6.192	-	6,284 <sup>e</sup>	45.641	-	40.79 <sup>e</sup>
Zn <sub>1-x</sub>	0.5	6.279 -		6.362 <sup>e</sup>	42.683	-	37.4 <sup>e</sup>
<sub>x</sub> Mg <sub>x</sub> Te	0.75	6.368	-	6.442 <sup>e</sup>	40.397	-	35.09 <sup>e</sup>
	1	6.449	6.42 <sup>c</sup> , 6.35 <sup>b</sup>	6.282 <sup>d</sup> , 6.517 <sup>e</sup>	36.610	-	33.70 <sup>e</sup>
	0	6.100	6.089 <sup>a</sup> , 6.074 <sup>d</sup> , 6.198 <sup>e</sup>		51.639	50.5 <sup>g</sup>	47.7 <sup>f</sup> 44.35 <sup>e</sup>
	0.25	6.192	-	6,284 <sup>e</sup>	45.641	-	40.79 <sup>e</sup>
Zn <sub>1-x</sub>	0.5	6.279 -		6.362 <sup>e</sup>	42.683	-	37.4 <sup>e</sup>
<sub>x</sub> Mg <sub>x</sub> Te	0.75	6.368	-	6.442 <sup>e</sup>	40.397	-	35.09 <sup>e</sup>
	1	6.449	6.42 <sup>c</sup> , 6.35 <sup>b</sup>	6.282 <sup>d</sup> , 6.517 <sup>e</sup>	36.610	-	33.70 <sup>e</sup>

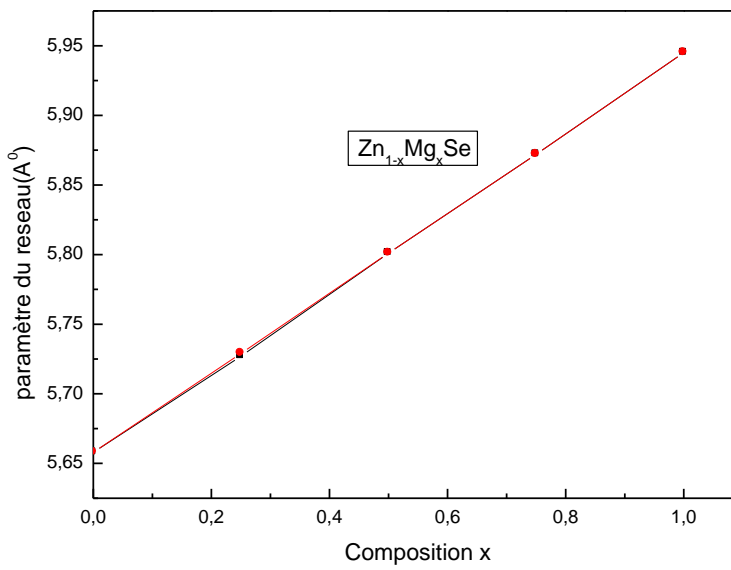
<sup>a</sup>Ref [17], <sup>b</sup>Ref [21] <sup>c</sup>Ref [21], <sup>d</sup>Ref [13], <sup>e</sup>Ref [14], <sup>f</sup> Ref [22], <sup>g</sup> Ref [23],

**Tableau III.4:** Paramètre du réseau ( $a$ ) et module de compressibilité ( $B$ ) calculés de l'alliage Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te comparés à d'autres données expérimentales et théoriques

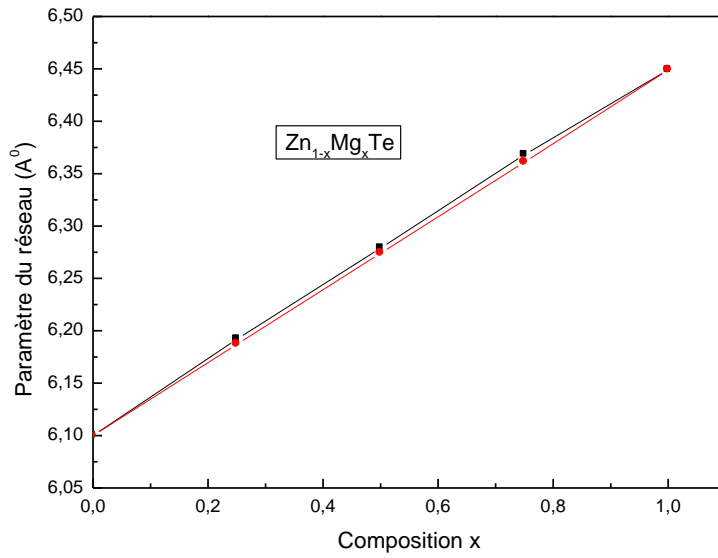
Les dépendances en composition des modules de compressibilité des trois alliages sont montrées sur les figures III.10-III.12, sur les mêmes figures sont représentées en pointillés les variations décrites par une loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD ; Linear Concentration Dependence). Des faibles déviations par rapport à la LCD sont observées pour ces alliages avec des paramètres de désordre égaux à 8.178, 7.193 et 5.821 GPa pour Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S, Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se et Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te, respectivement. Ces déviations sont dues aux différences des valeurs des modules de compressibilité de composés binaires parents. On voit clairement que le module de compressibilité diminue lorsque le numéro atomique de l'atome chalcogène augmente. Nous voyons clairement que le module de compressibilité décroît lorsque la concentration de Mg croît, ceci suggère que lorsque  $x$  augmente de  $x=0$  (ZnX) à  $x=1$  (MgX), Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>X (X= S, Se et Te) devient plus compressible.



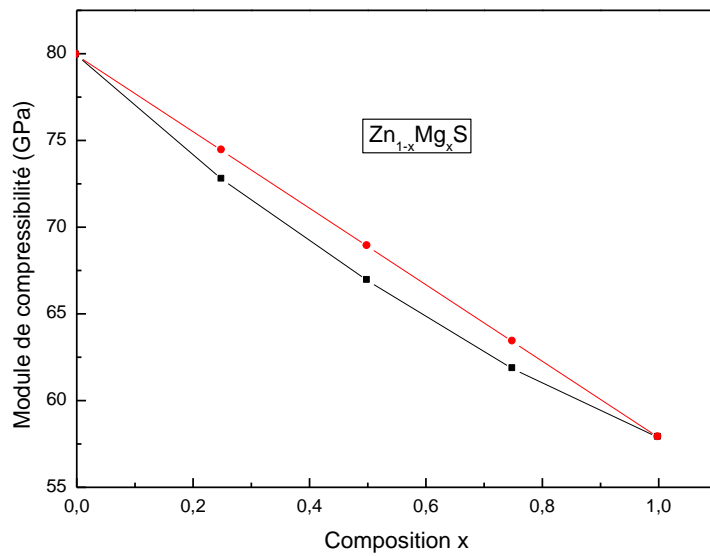
**Figure III.7:** Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$



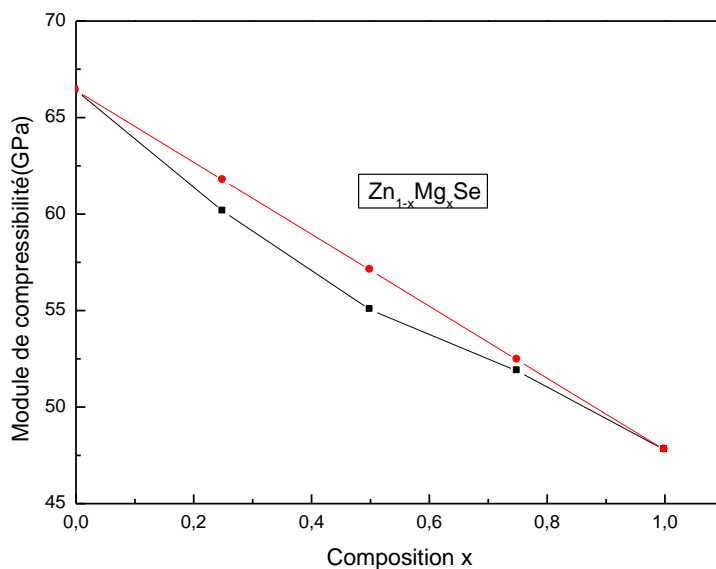
**Figure III.8:** Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xSe$



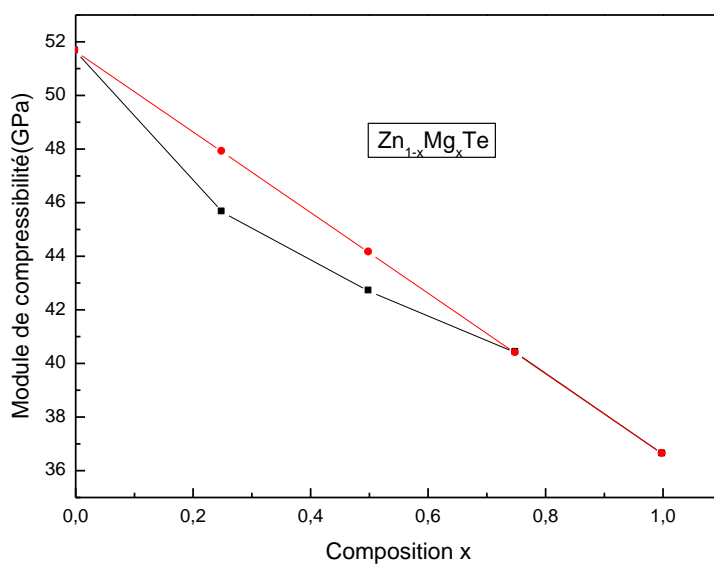
**Figure III.9:** Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration de l'alliage Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te



**Figure III.10:** Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration de l'alliage Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S.



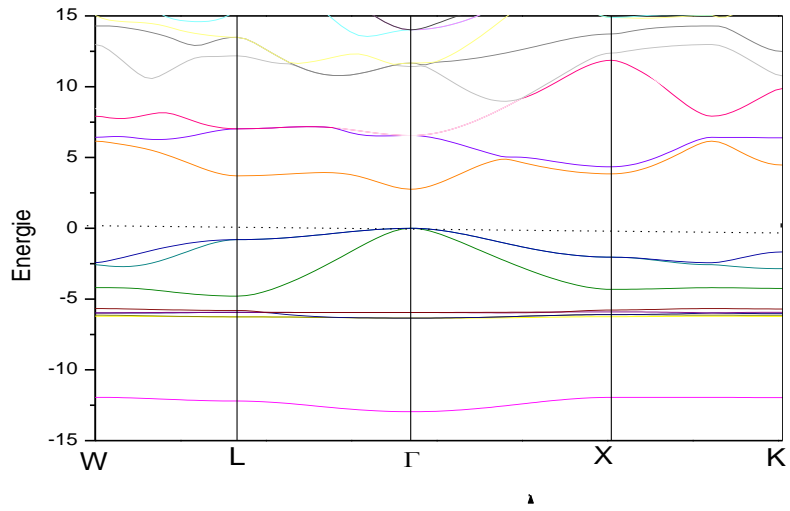
**Figure III.11:** Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ .



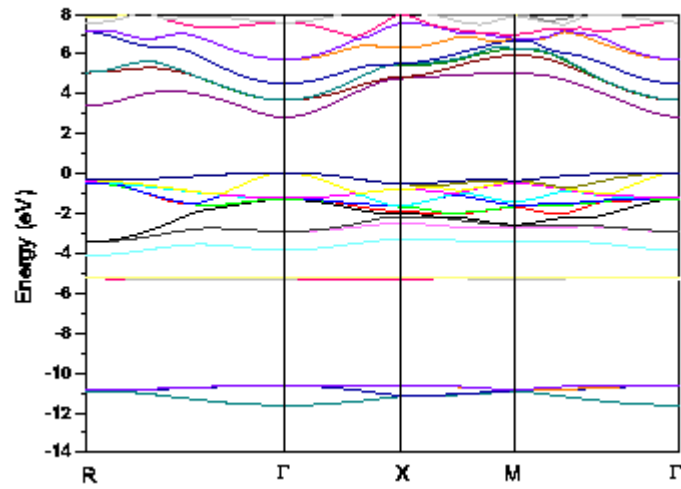
**Figure III.12:** Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ .

### III.3 Propriétés électroniques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au calcul des structures de bande relatives aux alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  en considérant les paramètres du réseau optimisés. Les calculs ont été réalisés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ces matériaux. Les calculs ont été effectués en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ, cette dernière est surtout adoptée pour améliorer les gaps énergétiques les rendant compatibles avec ceux de l'expérience. Nous avons présenté sur les figures III.13-16, les structures de bande des matériaux  $ZnSe$ ,  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$  et  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$ . Nous remarquons que pour les composés binaires ainsi que leurs alliages, un gap direct est observé où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point  $\Gamma$ . Les résultats numériques relatifs aux gaps énergétiques des composés binaires et des alliages sont indiqués dans les tableaux III.5-III.7, lesquels contiennent également les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. En analysant nos résultats, nous constatons que les gaps calculés par l'approximation WC-GGA pour les composés binaires sont nettement sous-estimés comparativement à ceux de l'expérience, ce résultat est très attendu, vu que les méthodes DFT ont toujours donné des gaps sous-estimés, elles ne sont pas conçues pour décrire les états excités mais plutôt bien décrire les états d'équilibre. Ce comportement est dû au fait que les approximations utilisées ont des formes simples qui ne sont pas suffisantes pour reproduire exactement l'énergie d'échange et de corrélation. Engel et Vosko[35] ont proposé une nouvelle forme de la fonctionnelle GGA qui est capable de mieux reproduire le potentiel d'échange et ainsi améliorer les valeurs des gaps énergétiques, mais ses résultats restent encore loin de l'expérimental. Pour les trois alliages et pour toute la gamme de concentrations, nos résultats (WC-GGA) sont en bonne concordance avec ceux de Charifi *et al*[14](PBE-GGA). Concernant les gaps obtenus par l'approximation mBJ, nous voyons que ceux-ci concordent bien avec les gaps calculés expérimentalement pour les composés binaires, ce qui constitue un renforcement pour les gaps calculés pour les alliages à différentes concentrations. En se basant sur ces calculs, nous montrons que l'approche mBJ donne de meilleurs gaps comparativement aux autres fonctionnelles DFT. Pour cette raison, cette approximation est une méthode très efficace dans le calcul des gaps énergétiques et peut être utilisée pour une large gamme de semi-conducteurs. Ainsi, la défaillance des méthodes DFT

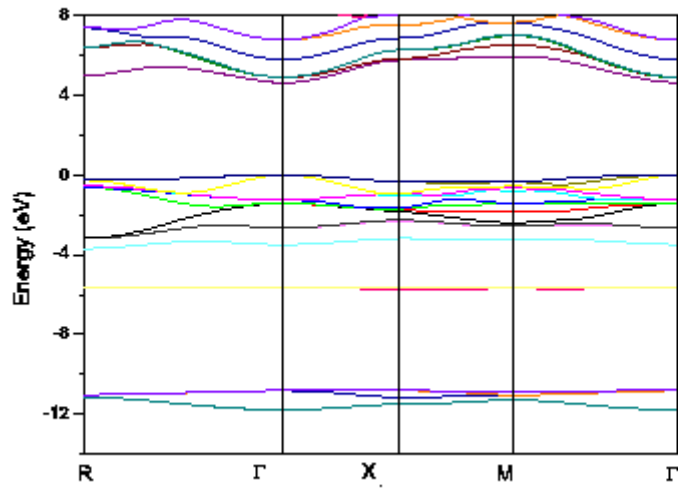


**Figure III.13:** Structure de bande du composé ZnSe en utilisant l'approximation mBJ

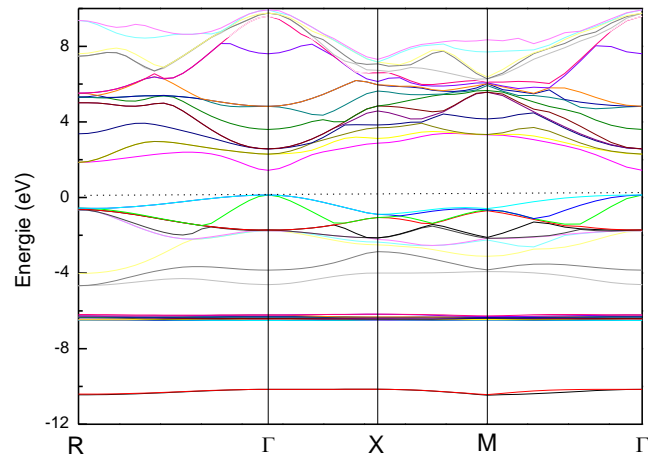


**Figure III.14:** Structure de bande de l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$  en utilisant l'approximation

WC-GGA



**Figure III.15:** Structure de bande de l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$  en utilisant l'approximation mBJ



**Figure III.16:** Structure de bande de l'alliage  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}Te$  en utilisant l'approximation

WC-GGA

Alliage	x	$E_g$ (eV) $\Gamma$ - $\Gamma$			
		Ce travail		Autres calculs	
		WC-GGA	mBJ		
Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> S	0	1.993	3.722	3.68 <sup>a</sup> , 3.80 <sup>g</sup>	2.37 <sup>c</sup> , 1.953 <sup>d</sup> , 2.792 <sup>d</sup> , 1.97 <sup>e</sup> , 2.823 <sup>e</sup>
	0.25	2.429	3.950		2.263 <sup>d</sup> , 3.114 <sup>d</sup>
	0.5	2.491	4.167		2.509 <sup>d</sup> , 3.377 <sup>d</sup>
	0.75	2.771	4.441		2.817 <sup>d</sup> , 3.715 <sup>d</sup>
	1	3.288	5.141	4.45 <sup>a</sup> , 4.50 <sup>b</sup>	4.48 <sup>f</sup> , 3.42 <sup>c</sup> , 3.327 <sup>d</sup> , 4.385 <sup>d</sup> , 3.333 <sup>e</sup> , 4.418 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Ref[13], <sup>b</sup>Ref[11], <sup>c</sup>Ref [12], <sup>d</sup>Ref[14], <sup>e</sup>Ref[15], <sup>f</sup>Ref[27], <sup>g</sup>Ref[28]

**Tableau III.5:** Gap énergétique de l'alliage Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S à différentes concentrations.

Alliage	x	$E_g$ (eV) $\Gamma$ - $\Gamma$			
		Ce travail		Exp.	Autres calculs
		WC-GGA	mBJ		
Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Se	0	1.251	2.732	2.69 <sup>a</sup>	2.5 <sup>f</sup> , 2.7 <sup>e</sup> , 1.129 <sup>d</sup> , 1.889 <sup>d</sup> ,
	0.25	1.443	3.021		1.427 <sup>d</sup> , 2.060 <sup>d</sup>
	0.5	1.699	3.246		1.710 <sup>d</sup> , 2.512 <sup>d</sup>
	0.75	1.998	3.412		2.027 <sup>d</sup> , 2.857 <sup>d</sup>
	1	2.481	4.117	4.00 <sup>b</sup> 3.6 <sup>c</sup>	4.21 <sup>e</sup> , 3.67 <sup>g</sup> , 3.584 <sup>d</sup> , 2.517 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Ref[29], <sup>b</sup>Ref[18], <sup>c</sup>Ref [30], <sup>d</sup>Ref[14], <sup>e</sup>Ref[31], <sup>f</sup>[32], <sup>g</sup>Ref[33]

**Tableau III.6:** Gap énergétique de l'alliage Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se à différentes concentrations.

Alliage	x	$E_g$ (eV) $\Gamma$ - $\Gamma$			
		Ce travail		Exp.	Autres calculs
		WC-GGA	mBJ		
Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Te	0	1.099	2.398	2.28 <sup>a</sup> , 2.39 <sup>b</sup>	2.10 <sup>d</sup> , 1.012 <sup>c</sup> , , 1.575 <sup>c</sup>
	0.25	1.305	2.521		1.253 <sup>c</sup> , 1,827 <sup>c</sup>
	0.5	1.476	2.613		1.456 <sup>c</sup> , 2.039 <sup>c</sup>
	0.75	1.673	2.723		1.687 <sup>c</sup> , 2.70 <sup>c</sup>
	1	1.970	3.571	3.13 <sup>a</sup> , 3.67 <sup>b</sup>	3.01 <sup>d</sup> , 2.293 <sup>c</sup> , 3.156 <sup>c</sup> ,

<sup>a</sup>Ref[33], <sup>b</sup>Ref[11], <sup>c</sup>Ref [14], <sup>d</sup>Ref[13]

**Tableau III.7:** Gap énergétique de l'alliage Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te à différentes concentrations.

quant aux calculs des gaps a été exclue, désormais nous pouvons calculer des gaps qui concordent avec ceux de l'expérience.

Le gap énergétique d'un alliage A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>C , $E_{gABC}$  n'est pas donnée par une forme linéaire lorsqu'il varie en fonction de la concentration, mais il a une forme quadratique :

$$E_{gABC} = xE_{gBC} + (1-x)E_{gAC} - bx(1-x) \quad (1)$$

Où  $b$  est le paramètre de désordre (bowing). Le gap énergétique des alliages dans les applications des dispositifs a provoqué un intérêt dans les calculs des paramètres de désordre des gaps en termes d'éléments constitutifs BC et AC. Pour cette raison, nous avons représenté la variation des gaps de nos alliages en fonction de la concentration dans les figures III.17- III.19. La première constatation est que les trois alliages adoptent le même comportement, ils varient de la même manière : une croissance monotone lorsque  $x$  varie de 0 à 1.

Nos calculs WC-GGA et mBJ montrent que le gap énergétique augmente de façon non-linéaire avec l'augmentation de la teneur en Mg. Donc nous avons calculé le paramètre de

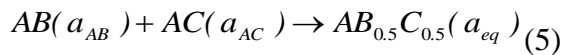
désordre total (bowing) en ajustant les courbes obtenues des gaps en fonction de la concentration à une fonction quadratique. Les résultats obéissent aux relations suivantes:

$$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{\text{WC-GGA}} = 2.062 + 0.738x + 0.434x^2 \\ E_g^{\text{mBJ}} = 3.762 + 0.185x + 1.146x^2 \end{cases} \quad (2)$$

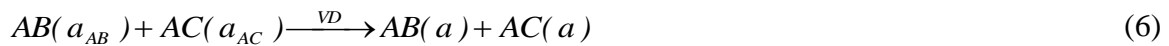
$$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{\text{WC-GGA}} = 1.260 + 0.491x + 0.714x^2 \\ E_g^{\text{mBJ}} = 2.783 + 0.380x + 0.883x^2 \end{cases} \quad (3)$$

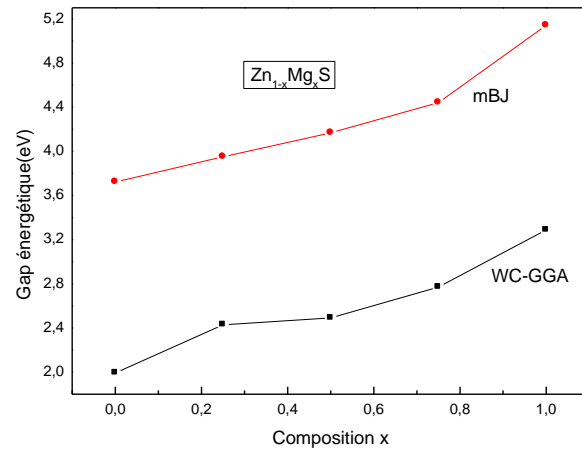
$$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{\text{WC-GGA}} = 1.112 + 0.606x + 0.237x^2 \\ E_g^{\text{mBJ}} = 2.465 - 0.658x + 1.677x^2 \end{cases} \quad (4)$$

Les termes quadratiques dans ces équations sont les paramètres de désordre ou ‘‘bowing’’ ; ils sont illustrés dans le tableau III.8. Les principaux paramètres qui influent sur la valeur et la nature du gap énergétique sont la différence des paramètres cristallins des composés binaires parents et la différence des électronégativités des atomes constituant l’alliage [36, 37]. Partant de ce fait, et pour mieux comprendre les origines physiques du paramètre de désordre dans nos alliages, nous avons utilisé la procédure de Bernard et Zunger[38]; dans cette approche, le paramètre de désordre total ( $b$ ) est décomposé en trois contributions physiques distinctes. Du fait que la dépendance en composition de ce paramètre est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs pour la concentration  $x = 0.5$ . Le coefficient global du paramètre de désordre à  $x = 0.5$  mesure le changement du gap selon la réaction:

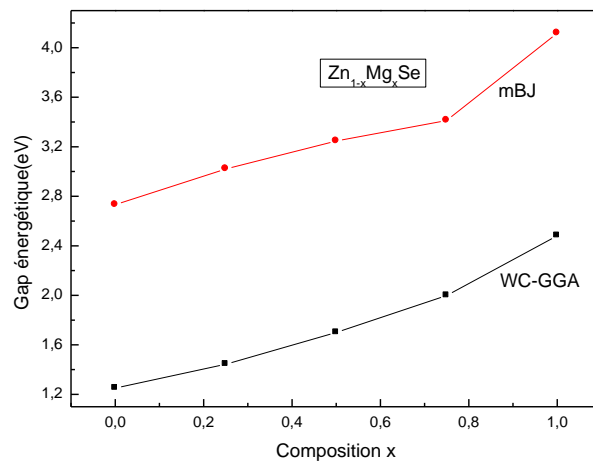


Où  $a_{AB}$  et  $a_{AC}$  sont les paramètres du réseau des composés binaires AB et AC, respectivement et  $a_{eq}$  est le paramètre du réseau d’équilibre de l’alliage  $AB_{0.5}C_{0.5}$ . Nous décomposons la réaction (5) en trois étapes :

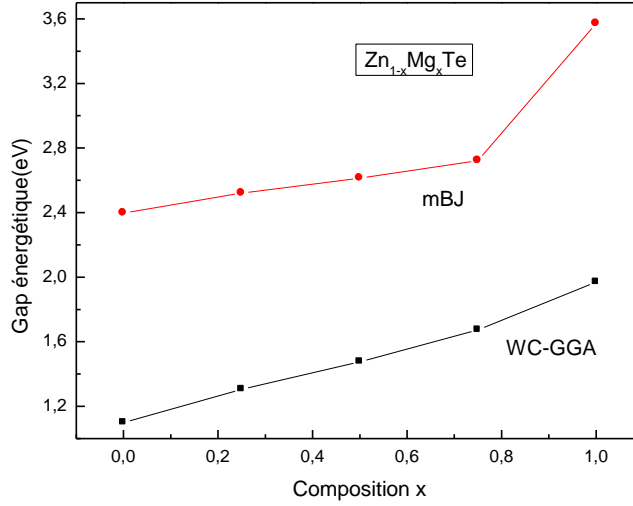




**Figure III.17:** Variation du gap énergétique de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$  fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.



**Figure III.18:** Variation du gap énergétique de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.



**Figure III.19:** Variation du gap énergétique de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  en fonction de la concentration en utilisant les approximations WC-GGA et mBJ.



La première étape mesure l'effet de la déformation du volume (VD) sur le paramètre du désordre. Sa contribution correspondante  $b_{VD}$  représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique, qui dans ce cas provient du changement des paramètres du réseau de ces composés à celui de l'alliage  $a = a(x)$  (Loi de Vegard). La seconde contribution, est celle du transfert de charge (CE). La contribution  $b_{CE}$  reflète l'effet de transfert de charge qui est dû au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau  $a$ . La dernière étape mesure le changement dû à la relaxation structurale (SR), en passant de l'alliage non relaxé à celui relaxé par  $b_{SR}$ . Par conséquent, le paramètre du désordre total (bowing) est défini comme suit :

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

où

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AB}(a_{AB}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] \quad (10)$$

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a) - 2\varepsilon_{ABC}(a)] \quad (11)$$

$$b_{SR} = 4[\varepsilon_{ABC}(a) - \varepsilon_{ABC}(a_{eq})] \quad (12)$$

Où  $\varepsilon$  est le gap énergétique calculé pour les structures atomiques et les paramètres du réseau indiqués dans les relations ci-dessus. Les termes d'énergie figurant dans les équations. (10) - (12) sont déterminés séparément par un calcul de structure de bandes en utilisant les deux approximations, WC-GGA et mBJ. Les résultats obtenus pour les différentes contributions au paramètre de désordre total sont rassemblés dans le Tableau III.8, qui contient également les résultats d'autres travaux théoriques ainsi que les paramètres de désordre déterminés à partir de l'ajustement quadratique. A partir du tableau III.8, nous constatons que :

- Nos valeurs calculées du paramètre de désordre diffèrent de celles trouvées dans les références [14], ce qui était prévisible étant donné que nous avons utilisé les approximations WC-GGA et mBJ alors que Charifi *et al* ont utilisé les approximations PBE-GGA et EV-GGA.
- Pour les alliages étudiés, la contribution dominante dans l'expression du paramètre de désordre est celle du transfert de charge  $b_{CE}$ . Elle est due à la différence d'électronégativité des atomes Zn(1.65), Mg (1.31), S (2.58). Se (2,55) et Te (2,1).
- Pour les alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$  et  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ , la contribution  $b_{VD}$  est négative, donc elle fait décroître la valeur de  $b$ .
- La contribution de la relaxation structurale  $b_{SR}$  est faible pour les trois alliages et cela pour les deux approximations utilisées.
- Les valeurs du paramètre de désordre (bowing) obtenues par l'ajustement à l'aide de la fonction quadratique concordent assez bien avec celles obtenues par l'approche de Zunger.

		Nos calculs					
		L'approche de Zunger		Ajustement quadratique		Autres calculs	
		WC-GGA	mBJ	WC-GGA	Mbj	PBE-GGA	EV-GGA
$Zn_{1-x}Mg_xS$	$b_{VD}$	-0.103	-0.226			-0.099	-0.657
	$b_{CE}$	0.689	1.181			0.502	1.509
	$b_{SR}$	0.013	0.103			0.123	-0.007
	$b$	0.599	1.058	0.434	1.146	0.526	0.845
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	$b_{VD}$	0.192	-0.164			-0.065	-0.106
	$b_{CE}$	0.480	0.858			0.466	1.724
	$b_{SR}$	-0.004	0.02			0.048	-0.689
	$b$	0.668	0.715	0.714	0.883	0.449	0.929
$Zn_{1-x}Mg_xTe$	$b_{VD}$	-0.47	0.784			-0.060	-0.118
	$b_{CE}$	0.68	0.594			0.809	1.403
	$b_{SR}$	0.006	0.054			0.037	0.021
	$b$	0.216	1.432	0.237	1.677	0.786	1.306

**Tableau III.8:** Paramètres de désordre  $b$  des alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  calculés par la méthode de Zunger et par l'ajustement quadratique.

### III.4. Propriétés thermiques

Habituellement, les propriétés thermiques des matériaux sont très utiles dans les applications industrielles. En outre, les propriétés thermiques des matériaux cristallins sont très importantes dans de nombreuses applications impliquant des hautes pressions et des hautes températures. Bien que les calculs ab-initio aient successivement prédit les propriétés électroniques et structurales de divers matériaux, ces calculs sont très souvent limités aux températures 0 K. Ainsi, les propriétés thermiques des alliages étudié sont été réalisées dans ce travail par l'utilisation combinée du modèle de Debye [39] et la méthode FP-LAPW. Dans le modèle de Debye, l'énergie libre de Gibbs  $G(V, P, T)$  est écrite sous la forme:

$$G^*(V, T, P) = E(V) + pV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad (13)$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la condition de pression hydrostatique constante,  $\theta(V)$  est la température de Debye, et  $A_{vib}$  est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons [40,41] sous la forme suivante:

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\theta/T} \right) - D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (14)$$

où  $D(\theta/T)$  représente l'intégrale de Debye et  $n$  est le nombre d'atomes par cellule unitaire

.Pour un solide isotrope,  $\theta$  est donné par l'expression suivante [40]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (15)$$

$M$  étant la masse moléculaire par cellule unitaire et  $B_s$  le module de compressibilité adiabatique, approximé par la compressibilité statique [39]:

$$B_s \cong B(V) = V \left\{ \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right\} \quad (16)$$

$f(\sigma)$  est donné par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{21 + \sigma}{31 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{11 + \sigma}{31 - \sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (17)$$

Le coefficient de Poisson est pris égal à 0.25 [42]. Ainsi, la fonction de Gibbs  $G^*(V, P, T)$  en fonction de  $(V, P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$ .

$$\left[ \frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0. \quad (18)$$

En résolvant l'équation (18), on obtient l'équation d'état thermique (EOS)  $V(P, T)$ , la capacité calorifique  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  et qui sont donnés par [41] :

$$C_V = 3nk_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (19)$$

$$S = nk \left[ 4D(\theta/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (21)$$

Où  $\gamma$  est le paramètre Grüneisen, qui est défini comme suit:

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} . \quad (22)$$

Donc à partir du modèle quasi harmonique de Debye, nous calculons les grandeurs thermiques pour toute température et pression à partir des données E-V (énergie-volume) calculées à T =0 et P = 0 par le code Wien.

Les propriétés thermiques ont été déterminées dans une gamme de température 0-900 K et de pression 0-6GPa. Le comportement de ces alliages vis-à-vis de la température et la pression est presque similaire, pour cette raison nous présentons dans ce manuscrit quelques prototypes de concentrations.

- **Paramètre du réseau**

La figure III.20 montre la variation du paramètre cristallin en fonction de la température à différentes pressions de l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ . Nous pouvons constater que lorsque la température  $T < 100K$ , le paramètre du réseau est presque constant pour toutes les pressions appliquées. Lorsque  $T > 100K$ , ce paramètre augmente avec la température pour une pression donnée, par contre lorsque la pression augmente, le paramètre cristallin diminue pour une température donnée. Le taux de croissance du paramètre du réseau avec la température décroît lorsque nous faisons augmenter la pression. Nous constatons que l'effet de l'augmentation de la pression est le même que celui de la diminution de la température. La température fait augmenter le volume du matériau par contre la pression le diminue, d'où ces effets opposés de ces grandeurs. Ces mêmes commentaires sont valables pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$  représentée sur la figure III.21

- **Module de compressibilité**

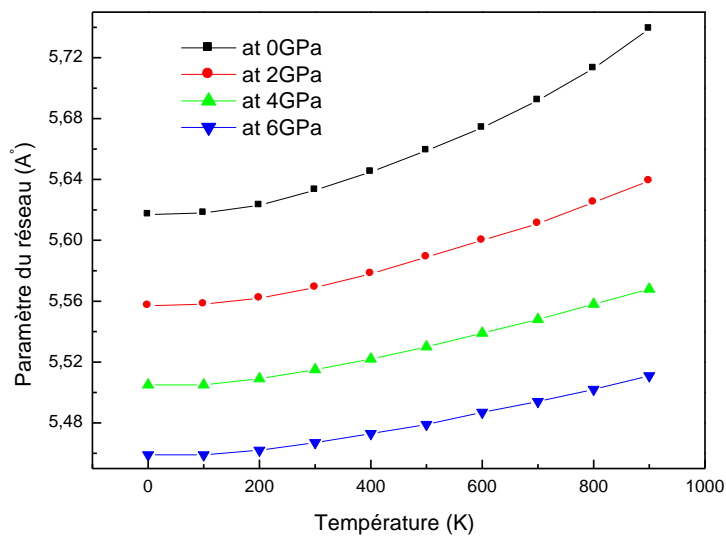
L'effet de la température et de la pression sur le module de compressibilité est représenté pour les alliages  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}S$  et  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$  sur les figures III.22 et III.23, respectivement. Pour une température  $T < 100K$ , le module de compressibilité est constant. Ce comportement a été observé pour le paramètre cristallin, et qui peut être expliqué par le fait que cette gamme de température est insuffisante pour faire augmenter le volume du matériau. Par conséquent, la compressibilité et le pas du réseau restent inchangés. Pour  $T > 100K$ , le module de compressibilité diminue de manière significative indiquant qu'à partir de cette température, le volume de l'alliage augmente considérablement. Une variation rapide du volume implique

une diminution rapide du module de compressibilité. La décroissance est importante pour les faibles pressions. Pour une température donnée, le module de compressibilité augmente lorsque la pression appliquée augmente. La dureté de ces alliages diminue avec la température et elle augmente avec la pression appliquée. La décroissance de la température et l'augmentation de la pression ont des effets similaires sur les matériaux.

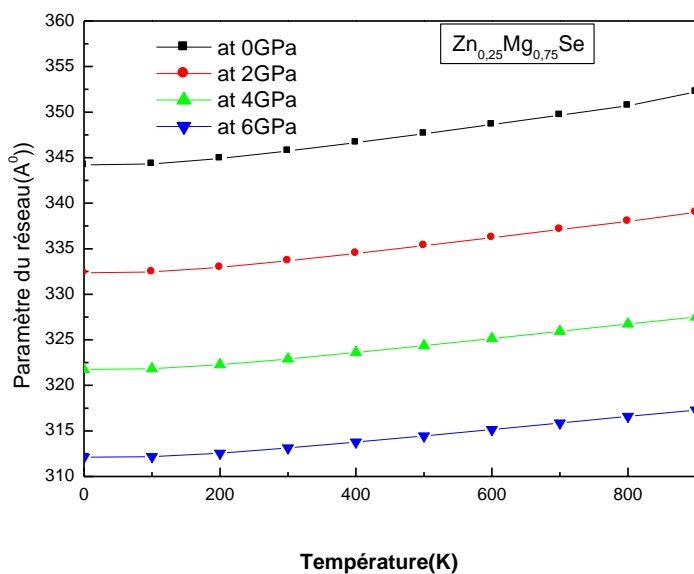
- **Capacité calorifique**

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance, non seulement décrit ses propriétés vibratoires mais elle est nécessaire pour de nombreuses applications. Deux cas limites bien connus pour cette grandeur et qui sont correctement décrits par la théorie de l'élasticité [43]. A haute température, la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  ne dépend pas beaucoup de la température et tend vers la limite de Dulong-Petit ( $C_v(T) \approx 3R$  pour les solides mono-atomiques)[44], ceci est vrai pour tous les solides à des températures élevées. A des températures suffisamment basses,  $C_v$  est proportionnelle à  $T^3$ [43]. A des températures intermédiaires, la dépendance en température de  $C_v$  est régie par les détails des vibrations des atomes et qui peut être déterminée par l'expérience. La figure III.24 illustre la dépendance en température et pression de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  pour l'alliage  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}S$ . Nous constatons que lorsque la température  $T < 500$  K,  $C_v$  dépend de la température et de la pression. A des températures élevées ( $T > 500$  K),  $C_v$  tend vers la limite de Dulong-Petit, elle approche la valeur de  $48,977 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . D'autre part, les détails de la croissance dépendent de la pression, en effet l'augmentation initiale avec la température est plus rapide pour les faibles pressions. Nous notons également que l'effet de la pression sur la capacité calorifique  $C_v$  est faible, pour une température donnée les valeurs de  $C_v$  pour différentes pressions sont très proches.

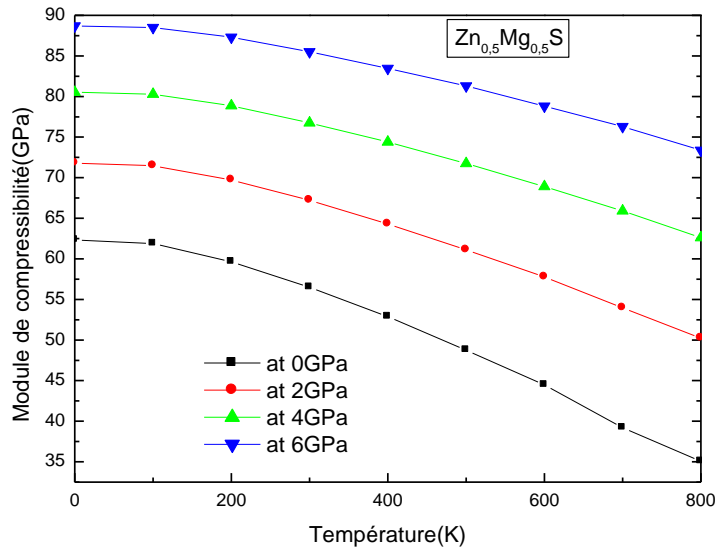
La variation de la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$  est montrée sur la figure III.25. Lorsque la température augmente, les variations de  $C_p$  sont similaires à celles de  $C_v$  précisément aux basses températures. Aux hautes températures,  $C_p$  se comporte différemment par rapport à  $C_v$ , elle ne tend pas vers une valeur constante. L'effet de la pression sur la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  est similaire à celui de  $C_v$ . L'évolution de la capacité calorifique  $C_v$  en fonction de la concentration illustrée sur la figure III.26 montre que celle-ci décroît avec l'augmentation de la concentration de Mg, une anomalie est observée pour la concentration  $x = 0.5$ , elle peut être attribuée à un problème de stabilité de phase.



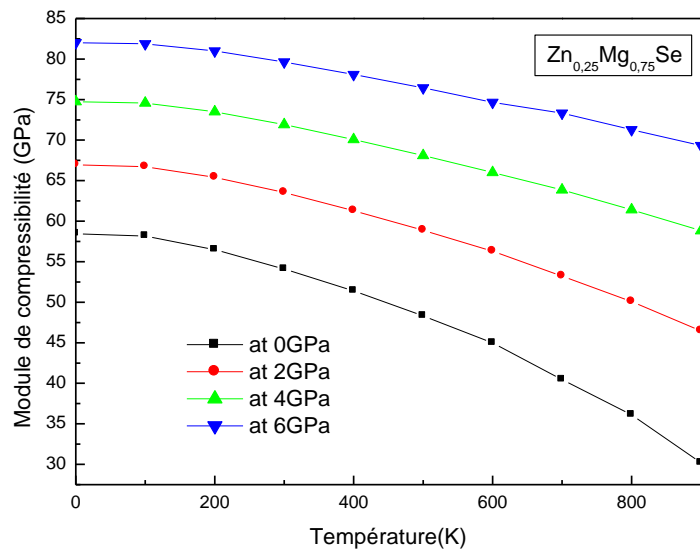
**Figure III.20** : Variation du paramètre cristallin en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ .



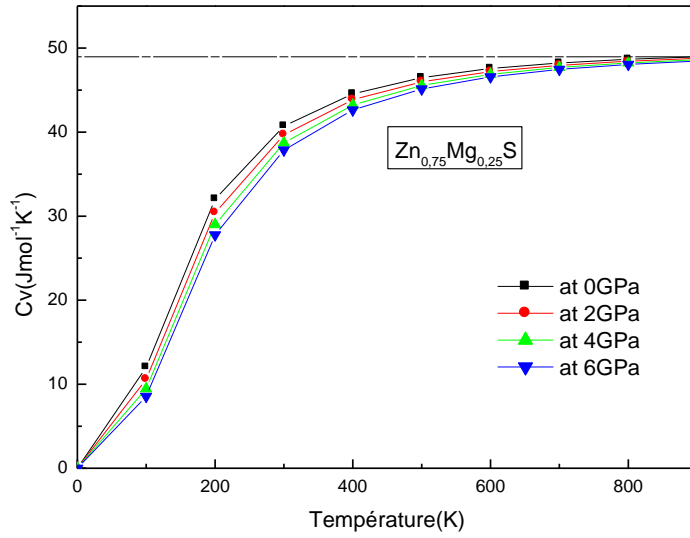
**Figure III.21** : Variation du paramètre cristallin en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$



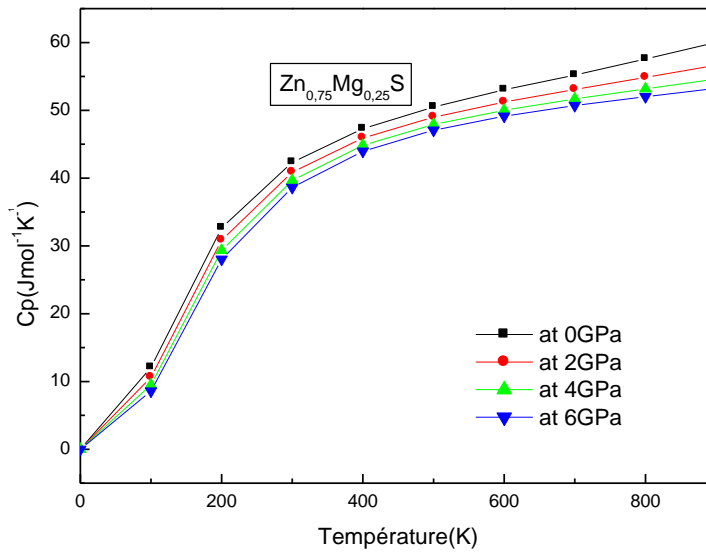
**Figure III.22** : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}S$ .



**Figure III.23** : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$ .



**Figure III.24:** Variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}S$



**Figure III.25:** Variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_p$  en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}S$ .

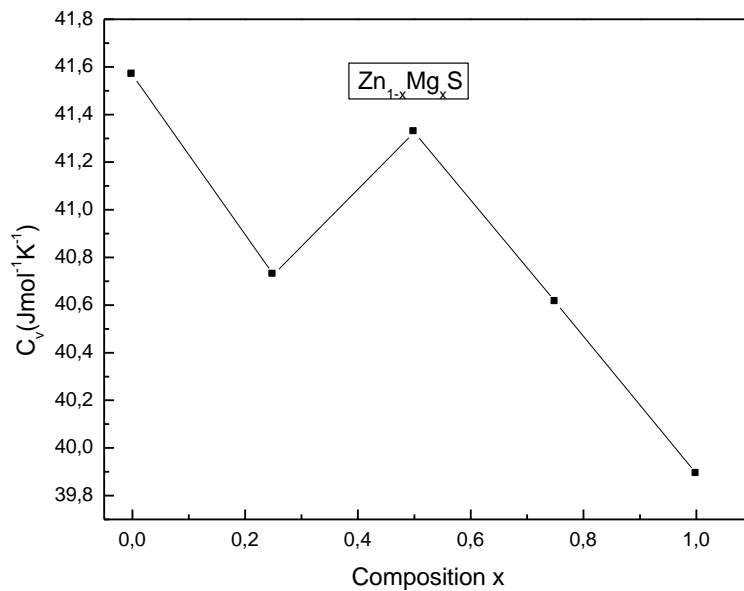
- **Coefficient de dilatation thermique**

Dans un [solide](#), les atomes possèdent une [énergie thermique](#) et vibrent autour de leur position moyenne. Cette vibration dépend de la température mais aussi du voisinage des atomes, plus précisément du [potentiel](#) créé par les atomes environnants.

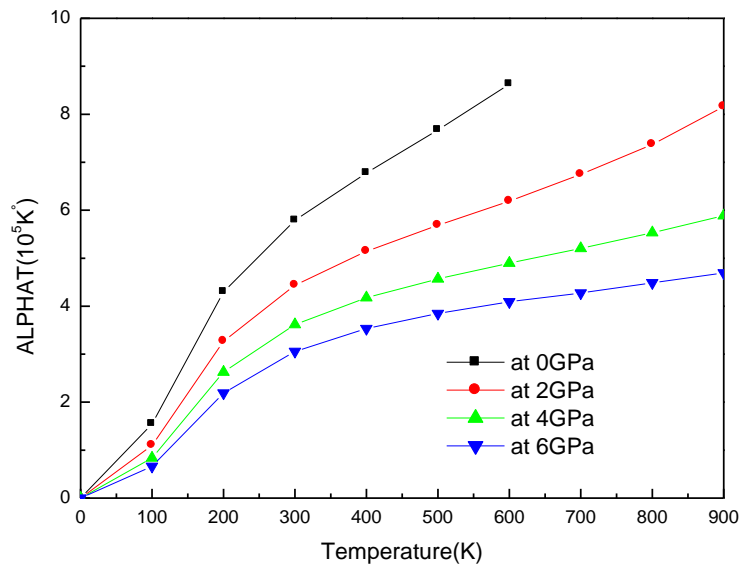
À basse température, les potentiels interatomiques peuvent être décrits de façon [harmonique](#): pour des températures proches de  $T = 0$  K, les atomes restent centrés sur leur position moyenne  $r_0$ . Ce n'est plus le cas pour des températures élevées: l'[anharmonicité](#) des potentiels interatomiques introduit une dépendance de la position moyenne des atomes avec la température, ce qui cause le phénomène de dilatation thermique. Le coefficient de dilatation mesure l'augmentation relative de [volume](#) d'un système lorsque l'on ne fait varier qu'un seul paramètre, en général la [pression](#) ou la [température](#), mais également la concentration. Comme le coefficient de dilatation thermique a un comportement anharmonique, nous n'attendons pas à ce que la variation de ce paramètre soit linéaire. La figure III.27 illustre la variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  de l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$  avec la température à différentes pressions. A une pression donnée, nous pouvons constater que  $\alpha$  varie en  $T^3$  pour les basses températures et tend progressivement à croître linéairement avec l'augmentation de la température, avec un taux de croissance qui devient faible, ce qui nous amène à dire que la dépendance de  $\alpha$  avec la température est faible pour les hautes températures. A pression nulle, la variation du coefficient de dilatation thermique avec la température est plus importante. Pour une température donnée, le coefficient de dilatation thermique diminue avec l'augmentation de la pression. En augmentant la pression, le taux de diminution s'affaiblit. En faisant varier la concentration (Figure III.28), nous remarquons que le coefficient de dilatation thermique décroît lorsque la concentration augmente.

- **Température de Debye**

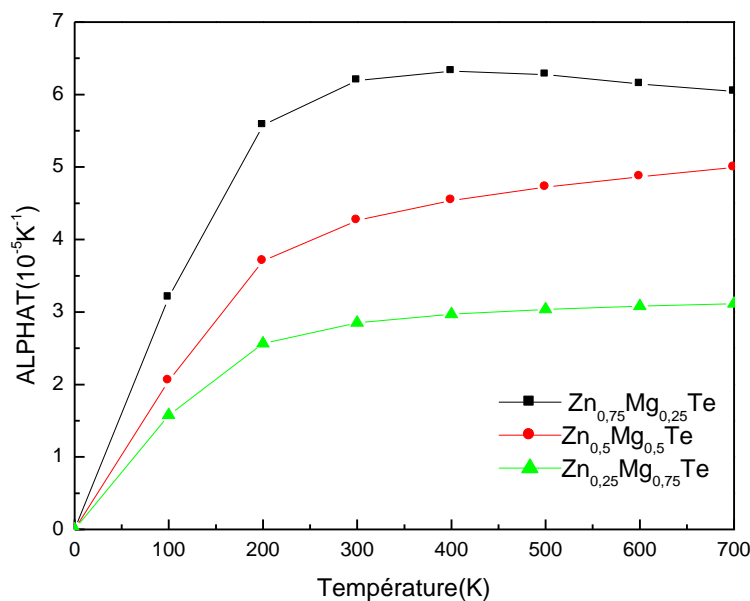
Les différentes propriétés thermiques calculées sont très sensibles aux vibrations du réseau. Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, la température de Debye est un paramètre clé. La figure III.29 montre la variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$ . La température de Debye  $\theta_D$  est presque constante entre 0 et 100 K, puis elle décroît presque linéairement avec l'augmentation de la température pour  $T > 100$  K. En confrontant cette courbe à celle III.22 relative au module de



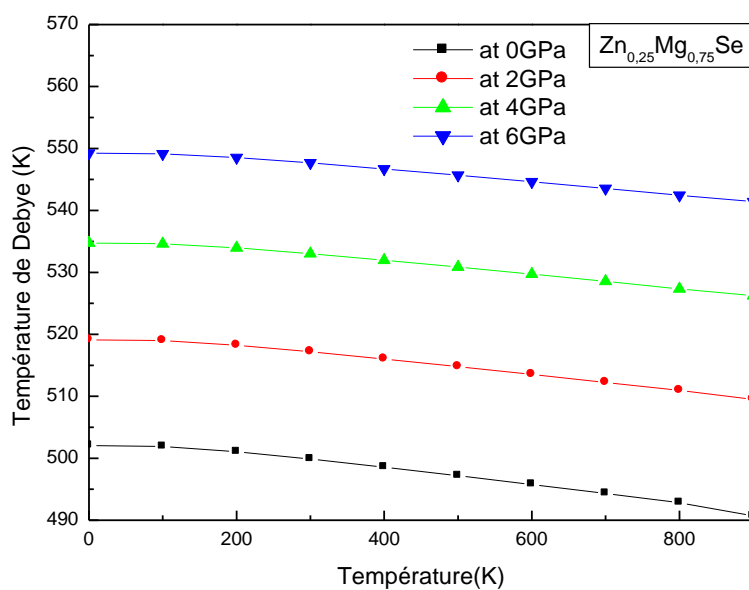
**Figure III.26:** Variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la composition de l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$ .



**Figure III.27:** Variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}S$ .



**Figure III.28:** Variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  en fonction de la température à différentes concentrations pour l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xTe$ .



**Figure III.29 :** Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.25}Mg_{0.75}Se$ .

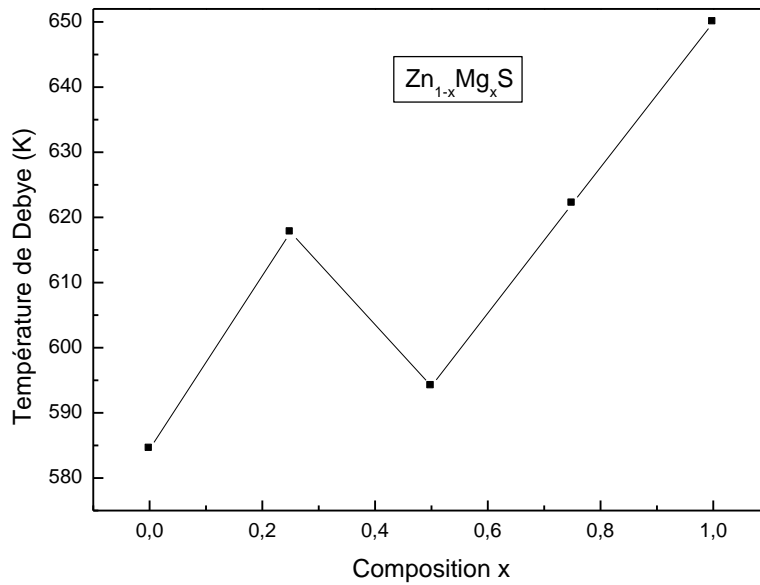
compressibilité, nous remarquons un comportement similaire c'est-à-dire à  $\theta_D$  et  $B$  évoluent de la même manière. L'augmentation de la compressibilité mène à la décroissance de la température, ce résultat est en accord avec le fait qu'un matériau dur possède une température de Debye élevée. D'autre part il est montré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente lorsque la pression croît

La dépendance en composition de la température de Debye pour l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$  est montrée sur la figure III.30. Nous constatons que  $\theta_D$  augmente lorsque la concentration de magnésium augmente, la même remarque que précédemment est à noter pour la concentration  $x = 0.5$

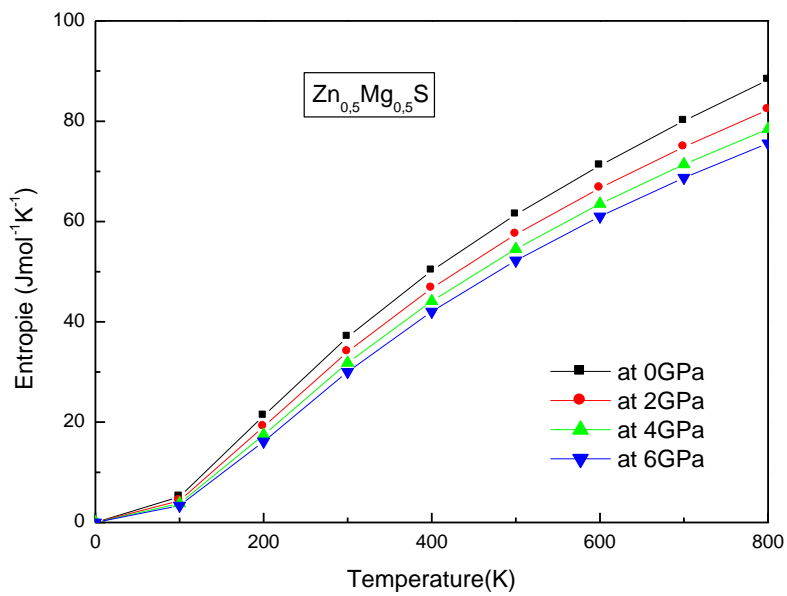
- **Entropie**

Elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques. On peut la traduire par une augmentation du désordre moléculaire. La probabilité pour les molécules d'occuper différentes positions est augmentée. Sur la figure III.31, nous montrons la variation de l'entropie  $S$  avec la température et pression pour l'alliage  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}S$ . Pour une pression donnée, l'entropie  $S$  augmente fortement lorsque la température augmente et diminue avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Lorsque la température augmente, la contribution vibrationnelle à l'entropie augmente et par conséquent l'entropie augmente avec la température.

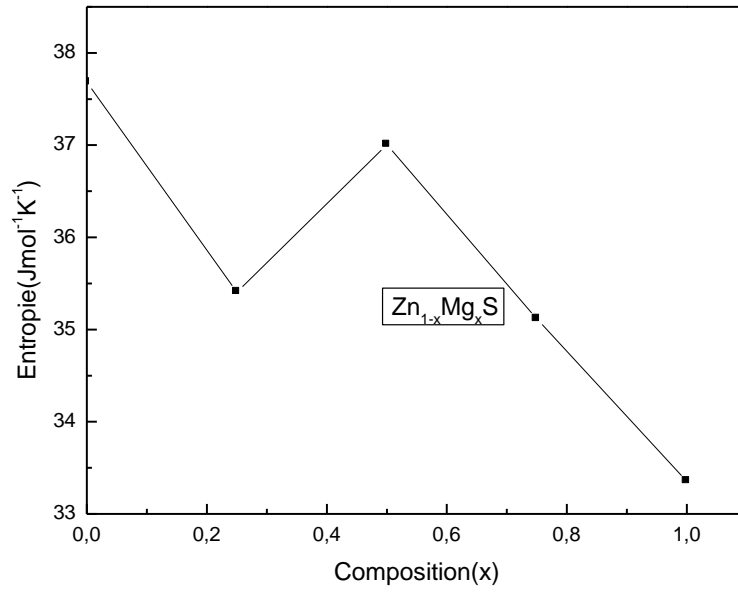
Nous représentons sur la figure III.32, la variation de l'entropie en fonction de la composition de magnésium pour l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$ . Nous constatons une diminution de cette quantité avec l'augmentation de la concentration de Mg ; l'entropie du composé ZnS est plus importante que celle de MgS.



**Figure III.30:** Variation de la température de Debye en fonction de la composition pour l'alliage  $Zn_{1-x}Mg_xS$ .



**Figure III.31:** Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $Zn_{0.5}Mg_{0.5}S$ .



**Figure III.32:** Variation de l'entropie en fonction de la composition pour l'alliage Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S.

## Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 42 (1975) 3060
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2008.
- [5] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [6] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [7] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [8] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [9] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [10] O. Madelung, (ed) 1987 Landolt-Börnstein New Series Group III vol 22 (Berlin: Springer)
- [11] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and K. Akimoto, Japan. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1620
- [12] S.G. Lee and K.J. Chang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1918.
- [13] H. Okuyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257
- [14] Z. Charifi, F. El Haj Hassan, H. Baaziz, Sh. Khosravizadeh, S.J. Hashemifar and H. Akbarzadeh, J. Phys.: Condens Matter 7 (2005) 7077.
- [15] F. El Haj Hassan, A. Bleybel, A. Hijazi, A. Alaeddine, B. Beydoun and M. Zoater, Materials Letters 61 (2007) 1178.
- [16] O. Madelung (ed) 1982 Landolt-Börnstein New Series Group III vol 17 (Berlin: Springer)
- [17] R W G Wychoff, Crystal Structures 2nd edn, vol 1 (1963) (New York: Wiley) 110.
- [18] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard et G. Landwehr, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 97

- [19] B. Vogle, C. Morhain, B. Urbaszeh, S.A. Telfer, K.A. Prior et B.C. Cavenett, *J. Cryst. Growth* 201 (1999) 950.
- [20] T.A. Asano, K. Funato, F. Nakamura et A. Ishibashi, *J. Cryst. Growth* 156 (1995)373
- [21]X. Liu ,U. Bindley, Y. Sasaki et J.K.Furdyna,*J. Appl. Phys.* 91(2002) 2859.
- [22] R. Franco ,P. Mori-S´anchez, J.M. Recio et R. Pandey, *Phys. Rev. B* 68(2003)195208.
- [23] L. Ley, A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowolczy et D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 9(1974) 600.
- [24] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7988.
- [25] L. Vegard, *Z Phys* 5 (1921) 17.
- [26] Y. Eisen, A. Shor, *J. Cryst. Growth* 184-185 (1998) 1302
- [27]K.L. Teo, Y.P. Feng, M.F. Li, T.C. Chang et J.B. Xia, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994)
- [28]R.A. Pollak, L. Ley, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, J. Joannopoulos, D.J. Chadi, L.M Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1973) 1103. W.D. Gorbman, D.E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 1508.
- [29] F. Janetzko et K. Jug, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 5449.
- [30] J. Szatkoski , F. Firszt , H. Meczunska et S. Legowski, *Acta Phys. Pol. A* 84 (1993) 531.
- [31]Z. Charifi,H. Baazizet NBouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 84 (2004)273.
- [32] A.M. Saitta, S. de Gironcoli et S Baroni,*Appl. Phys. Lett.* 75(1999) 2746.
- [33] K.L Teo, Y.P Feng, M.F. Li, T.C Chang et J.B. Xia,*Semicond. Sci. Technol.*9 (1994)349.
- [34] X. Liu et J.K. Furdyna *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7754.
- [35] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev B* 47 (1993) 13164.
- [36] Z. Charifi , H. Baaziz et N.Bouarissa, *Int. J. Mod. Phys. B*18 (2004) 137.
- [37]J. Van VechtenetT.K. Bergstresser, *Phys. Rev. Lett.* 31(1970) 3351.
- [38] J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1986) 5992.
- [39] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.

[40] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem 368 (1996) 245.

[41] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys.Rev. B 66 (2002) 144112.

[42] J. P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Oxford: Cambridge University Press (2000) 39.

[43] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.

[44] A. T. Petit, P. L. Dulong, Ann. Chim.Phys. 10 (1819) 395.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermiques des alliages  $Zn_{1-x}Mg_xS$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  et à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un sommaire de nos résultats est présenté comme suit :

### 1. Propriétés structurales

Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre des composés binaires sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab initio et les données expérimentales. Nos paramètres de maille calculés à des différentes compositions pour les alliages étudiés varient de façon presque linéaire, ce qui est en conformité avec la loi de Végard, confirmant ainsi l'accord entre les calculs DFT et ceux utilisant cette loi.

Concernant les modules de compressibilité, de faibles déviations par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) ont été observées. Elles sont dues aux différences des valeurs des modules de compressibilité de composés binaires parents.

### 2. Propriétés électroniques

L'étude de la structure de bandes pour les composés binaires ainsi que pour les alliages a montré que ces matériaux adoptent un gap direct où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point  $\Gamma$ . Les gaps énergétiques calculés par l'approximation mBJ concordent bien avec ceux calculés expérimentalement pour les composés binaires, ce qui constitue un renforcement pour les gaps calculés pour les alliages à différentes concentrations. Cette approximation a résolu le problème de la défaillance de la DFT relative aux états excités.

La variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré celui-ci varie non linéairement ce qui est traduit par un facteur de désordre "bowing". L'origine physique de ce paramètre a été déterminée par l'approche de Zunger. Le paramètre de désordre trouve son origine dans les effets de transfert de charge Ceci est due à la différence d'électronégativité des atomes constituant les alliages.

### 3. Propriétés thermiques

Dans cette étude nous avons également déterminé les propriétés thermiques des alliages étudiés en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye où nous avons montré les effets de température et de pression sur certaines propriétés macroscopiques comme le paramètre

cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques  $C_V$  et  $C_p$ , le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , la température de Debye  $\theta_D$  et l'entropie  $S$ . Les résultats obtenus sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.