

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2011

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Etude des propriétés structurales, électroniques
des quaternaires.**

Option: Physique des Rayonnements

par

Malika LABIDI

Directeur de Thèse:

Sebti GHEMID

M.C.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

Président:

Hocine MERADJI

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineurs:

Rabah KHENATA

Prof.

Université, Mascara

Hadj BALTACHE

Prof.

Université, Mascara

Hafid BELKHIR

Prof.

Université Badji Mokhtar, Annaba

Résumé

la méthode ab initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été appliquée pour étudier les propriétés structurales, électroniques de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_{1-y}Se_y$ à base des composés binaires PbS, PbSe, CaS et CaSe. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour étudier les propriétés structurales. Les propriétés électroniques sont déterminées en utilisant en plus de l'approximation GGA, l'approximation d'Engel Vosko (EV-GGA). Pour calculer le paramètre cristallin et le gap énergétique de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$, nous avons adopté des super cellules cubiques de 64 atomes, où la configuration choisie est celle minimisant l'énergie totale. Nous avons également déterminé l'énergie de formation E_F de l'alliage quaternaire. Nous avons trouvé que le gap énergétique augmente avec l'augmentation de x et de y, les gaps obtenus s'approchent des gaps des constituants binaires. Les résultats montrent aussi que les gaps énergétiques pour les deux substrats PbS et SrS pour les différentes concentrations x et y sont presque similaires.

Mots clés: DFT, FP-LAPW, $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$, alliages quaternaires.

Abstract

We investigate the structural and electronic properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ quaternary alloys solid solutions using the full potential-linearized augmented plane wave method within density functional theory. We use the generalized gradient approximation that is based on exchange-correlation energy optimization for calculating the total energy. Moreover, the Engel–Vosko GGA formalism is applied so as to optimize the corresponding potential for band gap calculations. The supercell structures used in our calculations of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ quaternary alloys were thus obtained by a simulated annealing procedure by which we searched among 64-atom simple-cubic structures the ones minimize the total energy with respect to the cell parameters and also the atomic positions. We investigated the effect of composition on lattice constant, bulk modulus and band gap for pseudobinary as well as for quaternary alloys shows nonlinear dependence on the composition x and y is observed. The energy band gap and natural band offset of simple cubic $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ quaternary alloys lattice matched to PbS and SrS substrates is investigated. The band gap increase with increasing x and y has been observed. In addition, the results show that the energy gaps for both PbS and SrS substrates for different concentrations x and y are almost similar.

Keywords: DFT, FP-LAPW, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$, quaternary alloys.

ملخص

طريقة الأمواج المستوية FP-LAPW (code Wien97) في إطار النظرية الدالية للكثافة (DFT) استعملت لدراسة خصائص التوازن الستاتيكي بمعرفة (وسيط الشبكة، معامل الإنضغاطية و مشتقته)، الخصائص الإلكترونية، مركبات الثنائية CaSe ، CaS ، PbSe ، PbS و مركباتها الثلاثية $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ ، $\text{PbS}_y\text{Se}_{1-y}$ ، $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$ و $\text{CaS}_y\text{Se}_{1-y}$.

لتعيين التبادل و التعالق أولا استعملنا الطريقة التقريبية GGA في دراسة الخواص البنيوية و الضوئية للمركبات الثنائية PbSe ، PbS ، CaSe ، CaS في صيغتهم المستقرة NaCl . بالنسبة للخواص الإلكترونية زيادة على التقريب السابق تم إدراج التقريب EVGGA، حيث بينت الحسابات أن لهذه المواد فجوة طاقة غير مباشرة $(\Gamma \rightarrow X)$ بالنسبة للمركبات CaS و CaSe الثنائية و فجوة طاقة مباشرة $(L \rightarrow L)$ بالنسبة للمركبات الثنائية PbS و PbSe . تحصلنا على نتائج موافقة للنتائج التجريبية و النظرية الأخرى.

بالنسبة للمركبات الرباعية تم الاعتماد على قانون Vegard لحساب انحراف وسيط الشبكة وطريقة (LCD) لحساب انحراف معامل الإنضغاطية. ثم استعملنا طريقة Zunger لحساب الخصائص الفيزيائية ولتحقيق التوازن. ثابت العزل الكهربائي وقرينة الانكسار تم حسابهما باستعمال طريقة FP-LAPW و طرق أخرى للمقارنة بهدف الوصول لأقرب نتيجة متناسب و نتائج طريقتنا المتبعة.

تعتبر النتائج المتحصل عليها بالنسبة للمركبات الثلاثية و الرباعية من أهم النتائج لعدم توفر هذه الأخيرة تجريبيا و نظريا.

كلمات المفاتيح: DFT، FP-LAPW، $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ ، مركب رباعي.

A mes parents

A mes frères

A mes sœurs

A tout les membres de laboratoire LPR

A mes amis

*Et à tous qui donne une contribution de réalisation de cette
mémoire.*

REMERCIEMENTS

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au laboratoire de rayonnement (LPR) de l'université Badji Mokhtar Annaba. Je suis donc tout d'abord reconnaissante envers Abdessettar El AKRMI, directeur du (LPR).

Je voudrais remercier tous les membres du jury qui ont évalué cette thèse pour les critiques très enrichissantes qu'ils ont pu émettre à l'égard de mes travaux. Je remercie Sebtî GHEMID, Maître de Conférences à l'Université de Annaba, qui a accepté d'être rapporteurs, pour l'attention qu'ils ont portée à mon manuscrit, Monsieur Hocine MERADJI, Professeur à l'Université de Annaba pour avoir présidé ce jury, et bien sûr, les autres membres de ce jury, Monsieur Rabah KHENATA Professeur à Université Mascara, Monsieur Hadj Baltache Professeur à Université Mascara, Monsieur Hafid BELKHIR professeur Université Badji Mokhtar, Annaba.

Je suis particulièrement touché par l'aide précieuse du Docteur Salima LABIDI Maître de Conférences à l'Université de Annaba et membre de Laboratoire (LPR), elle m'a donné le goût du travail, son esprit critique et ses précieux conseils m'ont aidé dans l'interprétation des résultats et dans la rédaction de ce mémoire.

Les années de préparation de cette thèse se sont déroulées dans une ambiance agréable et chaleureuse grâce à mes collègues du laboratoire (LPR). Il est agréable de les remercier pour leur soutien et encouragements.

Je ne saurais oublier d'exprimer toute ma reconnaissance envers ma famille, particulièrement ma chère mère, pour ses encouragements et ses soutiens durant les longues années d'études.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques

I.1. Matériaux semi-conducteurs à l'état massif.....	6
I.1.1. Propriétés générales.....	6
I.1.1.1. Définition.....	6
I.2. Propriétés de nanoparticules semi-conducteurs II-VI et IV-VI	7
I.2.1. Généralités.....	7
I.3. La structure cristalline.....	7
I.3.1. Première zone de Brillouin.....	8
I.3.2. Les points de haute symétrie.....	9
I.3.3. Les lignes de haute symétrie.....	9
I.4. Notion de bandes d'énergie.....	10
I.5. Structure de bande.....	11
I.5.1. Gap direct et gap indirect.....	14
I.5.2. Transitions inter bandes.....	14
• <i>les transitions directes ou verticales</i>	14
• <i>les transitions indirectes</i>	15
I.6. Propriétés électroniques.....	16
I.6.1. Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états.....	16
I.7. Propriétés optiques.....	18
I.7.1. Absorption optique.....	18
Références	20

Chapitre II : Méthode de calcul

II.1. Introduction.....	21
I.2. Equation de Schrödinger	22

II.3. Approximations basées sur la fonction d'onde.....	23
II.3.1. Méthodes de Hartree	23
II.3.2. L'approche de Hartree-Fock.....	24
II.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	25
II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	26
II.4.2. Approche de Kohn et Sham.....	27
II.5. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	29
II.5.1. Approximation de la Densité locale (LDA).....	29
II.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	31
II.6. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées.....	32
II.6.1. Introduction.....	32
II.6.2. La base [L] APW.....	32
II.7. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	37
II.8. La méthode APW+lo.....	38
II.9. La base mixte LAPW/APW+lo.....	39
II.10. La méthode FP-LAPW.....	40
II.11. Wien2k.....	41
Références	43

Chapitre III : Théorie des alliages semi-conducteurs

III.1. Introduction	44
III.2. Classification des alliages semi-conducteurs.....	44
III.3. Le paramètre de maille des alliages binaires.....	45
III.4. Les alliages ternaires.....	45
III.4.1. Le paramètre de maille des alliages ternaire.....	46
III.4.2. Gaps d'énergie de l'alliage ternaire.....	46
III.5. Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	47
III.5.1. Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	47
III.5.2. Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$	47
Références	49

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	50
IV.2. Les composés binaires.....	50
IV.2.1. Détails de calcul.....	50
IV.2.2. Propriétés structurales.....	51
IV.2.3. Propriétés électroniques.....	54
IV.2.3.1 Structure de bandes.....	54
IV.2.3.2 Densité d'états DOS.....	58
IV.2.4. Propriétés optiques.....	63
IV.3. Les alliages ternaires.....	67
IV.3.1. Propriétés structurales.....	67
IV.3.2. Propriétés électroniques.....	71
IV.4. L'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$	73
IV.4.1. Propriétés structurales.....	73
IV.4.2. Propriétés électroniques.....	80
IV.4.3. Etude de l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ adapté aux substrats binaires PbS et SrS.....	81
IV.4.4. Effet du substrat sur les structures de bandes.....	82
Références.....	88
CONCLUSION GENERALE.....	91

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	(a) Structure NaCl, (b) group d'espace Fm-3m.	8
Figure I.2	Première zone de Brillouin de la structure rocksalt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.	8
Figure I.3	Les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs.	10
Figure I.4	Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre. (Figure extraite de la référence).	11
Figure I.5	Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.	12
Figure I.6	Structure de bande du semi-conducteur direct dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.	13
Figure I.7	Structure en bandes d'énergie des matériaux; isolants, semi-conducteurs et métaux.	13
Figure I.8	Transitions inter bandes a) directe b) indirecte.	16
Figure I.9	Evolution de la densité d'états électroniques et de la relation de dispersion avec la dimensionalité dans un semi-conducteur.	18
Figure II.1	Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	30
Figure II.2	Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S_{μ} et une région interstitielle I.	33
Figure II.3	Algorithme de la méthode APW.	36
Figure II.4	Organisation des programmes dans Wien2k	42

Figure IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires PbS, PbSe, CaS et CaSe.	52
Figure IV.2	Structures de bandes du composé PbS en utilisant les approximations: GGA et EVGGA	56
Figure IV.3	Structures de bandes du composé PbSe en utilisant les approximations: GGA et EVGGA	57
Figure IV.4	Structures de bandes du composé CaS en utilisant les approximations: GGA et EVGGA	57
Figure IV.5	Structures de bandes du composé CaSe en utilisant les approximations: GGA et EVGGA	58
Figure IV.6	Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbS en utilisant la GGA dans la phase NaCl	60
Figure IV.7	Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbSe en utilisant la GGA dans la phase NaCl	60
Figure IV.8	Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaS en utilisant la GGA dans la phase NaCl	61
Figure IV.9	Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaSe en utilisant la GGA dans la phase NaCl	61
Figure IV.10	Densité d'états partielles des composés PbS, PbSe, CaS et CaSe en utilisant La GGA.	62
Figure IV.11	Partie imaginaire des composés PbS, PbSe, CaS et CaSe	65
Figure IV.12	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés PbS et PbSe.	66
Figure IV.13	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS et CaSe.	66
Figure IV.14	Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} .	70
Figure IV.15	Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} .	70
Figure IV.16	Variation des gaps énergétiques des alliages ternaires $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} en fonction de la concentration x en	72

	utilisant la GGA et l'EVGGA.	
Figure IV.17	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.25$, $y=0.25$.	75
Figure IV.18	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.25$, $y=0.5$.	75
Figure IV.19	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.5$, $y=0.25$.	76
Figure IV.20	La variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.5$, $y=0.5$.	76
Figure IV.21	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.5$, $y=0.75$.	77
Figure IV.22	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.75$, $y=0.25$.	77
Figure IV.23	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.75$, $y=0.5$.	78
Figure IV.24	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.75$, $y=0.75$.	78
Figure IV.25	Contour des paramètres du réseau en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$.	79
Figure IV.26	Contour de l'énergie de formation (mRyd / cellule) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$.	80
Figure IV.27	Représentation des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$. (a) représentation tridimensionnelle (b) représentation du contour.	81
Figure IV.28	Structure de bandes de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ /PbS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=0.25$, $y=0.656$).	83
Figure IV.29	Structure de bandes de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ /PbS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=10/32$, $y=0.593$).	83
Figure VI.30	Structure de bandes de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ /PbS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=0.5$, $y=0.375$).	84

Figure IV.31	Structure de bandes de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ /SrS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=0.25$, $y=0.437$).	84
Figure IV.32	Structure de bandes de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ /SrS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=10/32$, $y=0.343$).	85
Figure IV.33	Structure de bandes de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ /SrS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=0.5$, $y=0.125$).	85
Figure IV.34	Variation des gaps énergétiques de l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ en fonction de la concentration x en utilisant la GGA (carrés pleins) et l'EVGGA (cercles pleins). (a) pour le substrat PbS , (b) pour le substrat SrS.	86

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments II, IV et VI).	6
IV.1	Paramètres utilisés dans les calculs.	51
IV.2	Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés PbS, PbSe, CaS et CaSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	54
IV.3	Valeurs expérimentales et théoriques des gaps énergétiques (Gap direct et indirect) des composés PbS, PbSe, CaS et CaSe.	56
IV.4	Positions atomiques pour l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS$	67
IV.5	Paramètre du réseau a en (Å) et module de compressibilité B en (GPa) pour les alliages ternaires à différentes concentrations comparés à d'autres résultats théoriques.	69
IV.6	Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques (Gap direct) des alliages ternaires.	72
IV.7	Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour le quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$	74
IV.8	Gaps directs de l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}/PbS$ et SrS	86

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (micro électronique, énergie, etc...). La conception et la fabrication des matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs etc.....) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Quelles que propriétés physiques consistent en l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'en extraire les différentes propriétés chimiques et physiques. Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la découverte de la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien allemand Max Planck (prix Nobel de physique en 1918), et par l'explication de l'effet photo-électrique par Albert Einstein (prix Nobel de physique en 1923). De cette dernière et de ses conséquences dont la vision duale de la nature de la lumière, vision qui s'avèrera ultérieurement étendue à toutes les composantes de la matière quantique, résulte la plus grande révolution scientifique du siècle dernier dont les implications, autant physiques que philosophiques, ont durablement modifié la manière d'appréhender la physique.

Dans les années vingt, est apparue la formalisation mathématique par Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933) du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clef de voûte de la chimie quantique. Malheureusement, elle n'est soluble exactement que pour des systèmes atomiques ou moléculaires ne comprenant qu'un seul électron. Pour des systèmes possédant un nombre d'électrons plus important, on doit se contenter d'une solution approchée. L'objectif de la chimie quantique non relativiste est d'obtenir de l'équation de Schrödinger une solution qui soit la plus proche possible de la solution du système physique réel.

Une première approche en ce sens a été développée en 1927 par Douglas Hartree. Il proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. La méthode de champ auto-cohérent (self consistent field) était née. Par la suite, John Slater rendit la méthode Hartree directement applicable en proposant la décomposition de la fonction d'onde en produit de fonctions mono-électroniques. En 1930, John Slater et Vladimir Fock introduirent le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde (développé par Wolfgang Pauli)

dans la méthode Hartree. Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en utilisant un déterminant de Slater dans le calcul auto-cohérent.

La méthode Hartree-Fock n'est devenue réellement utilisée qu'à partir des années cinquante, avec l'invention de l'ordinateur, qui a permis d'élargir largement les possibilités d'applications. A partir de ce moment, des calculs de propriétés sur des molécules de plus en plus conséquentes ont pu être effectués.

Malheureusement, l'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des propriétés chimiques. La création de liaisons entre atomes afin de former des molécules est due à la mise en commun des électrons les plus externes des atomes. Ces électrons faiblement liés au noyau sont appelés électrons de valence. La description des liaisons inter-atomiques ne peut se faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée entre ces électrons. Ce phénomène est appelé corrélation électronique. La méthode Hartree-Fock, qui est une méthode de champ moyen - on considère qu'un électron ne subit que l'influence moyenne des autres électrons ne permet pas de traiter cette corrélation. Il a donc fallu aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock. Toutes les méthodes *ab initio* (établies à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique) prenant en compte la corrélation électronique sont appelées méthodes post Hartree-Fock. Au développement des méthodes post Hartree-Fock a été créée dans les années soixante la théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT). Elle repose sur la notion de densité, quantité dépendante de 3 variables qui représente la probabilité de présence d'un électron en connaissance de la position de tous les autres. Ainsi, le problème de la fonction d'onde électronique à $3N$ variables (avec N le nombre d'électrons considérés) est réduit à un problème à 3 variables. La DFT est basée sur les principes démontrés par Pierre Hohenberg et Walter Kohn, qui énoncent que seule la densité électronique de l'état fondamental du système détermine les valeurs moyennes des observables. La DFT a été popularisée par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en 1965 grâce au formalisme de Kohn-Sham, qui utilise un jeu d'équations comparable à celles Hartree-Fock, et surtout introduit les fonctionnelles d'échange-corrélation modélisant la corrélation électronique.

De nos jours, la DFT est la méthode de calcul de propriétés physiques la plus utilisée en physique théorique, car elle permet de traiter la corrélation de systèmes comprenant un nombre important d'électrons, quasiment au coût d'un calcul Hartree-Fock.

La DFT est une théorie quantique qui produit des résultats précis pour la résolution des structures électroniques. Elle consiste en la prise en compte des effets multi corps par la solution à une particule dans un champ moyen du aux autres particules. Le potentiel effectif qui tiend compte de ce champ moyen est augmenté du potentiel d'échange corrélation. L'énergie total ainsi que celle correspondant à ce dernier terme E_{xc} , qui comprend les effets multi corps donc inconnus, est décrite comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ comme seul paramètre variationnel. Différentes fonctionnelles existe pour la DFT, telle que l'approximation de la densité locale (LDA, native de la DFT). Dans ce travail de thèse, nous faisons appel à une méthode distincte construite dans la DFT

Les chalcogénures semiconducteurs du plomb sont des matériaux prometteurs pour diverses applications technologiques. Ils ont été largement utilisés dans les détecteurs infrarouges, comme les lasers infrarouges dans les fibres optiques, comme des matériaux thermoélectriques, dans des panneaux solaires, et dans les revêtements de fenêtres [2, 3]. Au cours des dernières années, les semi-conducteurs du groupe IV-VI ont fait l'objet de résultats expérimentaux et théoriques. Une de leurs propriétés intéressantes est leur gap d'énergie [4, 5]. Ces propriétés rendent les composés IV-VI applicables à un laser fonctionnant dans l'infrarouge moyen, autour de 3 μm de longueur d'onde qui est utile dans un système de mesure de pointe pour la détection de polluants dans l'air des hydrocarbures [6].

En raison de la largeur de bande étroite, ces semi-conducteurs IV-VI ont longtemps été utilisés pour l'infrarouge moyen, optoélectroniques, tels que des lasers et des détecteurs de [7-9].

Les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Les semi-conducteurs II-VI à larges bandes interdites sont des émetteurs efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser [10]. En dépit de quelques similitudes, chacun des semi-conducteurs II-VI possède ses propres propriétés physiques.

Nos alliages semi-conducteurs quaternaire ont la forme générale $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$ où x et y sont les compositions et les AC, AD, BC et BD sont les constituants des composés binaires. Il s'agit d'une étude expérimentale pour le mélange de ces matériaux, Seishi Abe et al [11] ont enquêté sur l'optimisation de la composition de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ (PbCaSSe) utilisé pour la couche de revêtement dans le $\text{PbCaSSe} / \text{PBS} / \text{PbCaSSe}$ double-hétéro-structure utilisant les résultats de diffraction des rayons X et de transmission optique. L'étude de ces types d'alliages est très récente

et aucun calcul *ab initio* théorique n'a été fait pour comparer avec. Par conséquent, à fournir une base pour la compréhension de concepts de dispositifs et d'applications au futures, nous avons calculé les propriétés structurales (paramètre du réseau et module de compressibilité), électroniques (gap énergétique) de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}_y\text{Se}_{1-y}$ alliages quaternaires en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) [12] dans la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

Le but de cette thèse s'intéresse particulièrement à l'étude du bowing et du substrat.

Cet intérêt est dû au fait que notre quaternaire se laisse facilement croître sur des substrats des composés binaires PbS, SrS. Et cela pour une large gamme des compositions x et y . L'information sur le gap de la bande d'énergie et la condition d'accord de maille aux substrats disponibles est un préalable à beaucoup d'applications pratiques. D'une manière générale, un quaternaire donné comporte un vaste espace bidimensionnel de compositions $[x, y]$.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend plusieurs parties :

Dans le premier chapitre de cette thèse, on introduira la présentation des matériaux utilisés et les propriétés de ces composants.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la méthode de calcul de la structure de bandes électronique des semiconducteurs adaptés à nos calculs « la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP LAPW, 1993)) [12] ».

Le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Références

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" edition Dunod (2001)
- [2] See, e.g., G.P. Agrawal, N.K. Dutta, Semiconductors Lasers, Van Nostrand Reinhold, New York, 547 (1993).
- [3] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez, M.T.S. Nair, Sol. Energy Mater. 20 (1990) 235; P.K. Nair, A. Fernandez, M.T.S. Nair, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1149, 88 (1989).
- [4] R. Dalven, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), Solid State Physics, vol. 28, Academic, New York, 179 (1973).
- [5] R.A. Cowley, Philos. Mag. 11 (1965) 673; K. Murase, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. 49, 725 (1980).
- [6] K. Masumoto, N. Koguchi, S. Takahashi, T. Kiyosawa and I. Nakatani, Sci. Rept. National Res. Inst. Metals 6, 101 (1985).
- [7] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer, Science 282, 734 (1998).
- [8] E. Khoklov (Ed.), Lead Chalcogenides: Physics and Applications, Taylor and Francis, New York, (2003).
- [9] M. Tacke, Infrared Phys. Technol. 36, 447 (1995).
- [10] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebald and T. Voss, Phys. Stat. Sol. B 234, 70 (2002).
- [11] Seishi Abe, Masakazu Kuwabara, Hirofumi Kan, Katashi Masumoto Physics Procedia 3, 1367–1371 (2010).
- [12] D. L. Singh, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW, Method, Kluwer Academic (1994).

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PROPRIETES

PHYSIQUES

I.1. Matériaux semi-conducteurs à l'état massif

I.1.1. Propriétés générales

I.1.1.1 Définition

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique, intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge), mais aussi des composés II-VI (CaS, CaSe) ou IV-VI (PbS, PbSe), et même $\text{Pb}_{1-x}\text{S}_x\text{Se}$ comme ternaire et un mélange de II- IV-VI (tel : $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ et $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$) cf. Tableau I-1.

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB
Li ³ Na ¹¹ Cu ²⁹ Ag ⁴⁷ Au ⁷⁹	Be⁴ Mg¹² Ca²⁰ Zn³⁰ Cd⁴⁸ Hg⁸⁰	B ⁵ Al ¹³ Ga ³¹ In ⁴⁹ Tl ⁸¹	C⁶ Si¹⁴ Ge³² Sn⁵⁰ Pb⁸²	N ⁷ P ¹⁵ As ³³ Sb ⁵¹ Bi ⁸³	O⁸ S¹⁶ Se³⁴ Te⁵² Po⁸⁴	F ⁹ Cl ¹⁷ Br ³⁵ I ⁵³ At ⁸⁵

Tableau I.1 : Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments II, IV et VI).

Les Chalcogénures du Plomb se présentent suivant la structure cristalline de type NaCl. En effet, pour cette structure, la coordinence des atomes de Plomb (Pb^{82}) et d'éléments Chalcogènes (S^{16} , Se^{34}) est de 6. La structure de type NaCl est composée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes de Plomb (Pb^{82}) et d'éléments Chalcogènes (S^{16} , Se^{34}) décalés de $a/2$. En plus, pour les atomes II-VI une partie ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'élément VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [1]. Les configurations

électroniques pour les matériaux CaS et CaSe sont : Ca: [Ar]. $4s^2$, S: [Ne]. $3s^2 3p^4$, Se: [Ar]. $3d^{10} 4s^2 4p^4$.

La liaison II-VI est donc iono-covalente au contraire de la IV-IV qui est purement covalente. C'est cette ionicité qui va conférer aux II-VI leurs propriétés remarquables ...les bonnes : (forte bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes : (faible rigidité).

I.2. Propriétés de nanoparticules semi-conducteurs II-VI et IV-VI

I.2.1. Généralités

Les semi-conducteurs de composés binaires sont constitués de deux éléments inorganiques distincts et représentent une famille de matériaux très étendue. Ils peuvent être constitués de deux éléments de la même colonne IV (SiC et SiGe), d'éléments des colonnes III et V, (notés composés III-V tels que (GaAs, GaN, GaP) ou d'éléments des colonnes II et VI (composés II-VI tels que (CaS, CaSe et SrS) ou encore des composés de type IV-VI comme (PbS et PbSe). Les propriétés optiques de ces composés leur confèrent diverses applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique. D'autres composés de trois et quatre éléments, employés dans la fabrication de diodes lasers, constituent aussi des semi-conducteurs. Ce sont des semi-conducteurs ternaires et quaternaires, (PbSSe, PbCaSSe).

I.3. La structure cristalline

Le (PbS, PbSe, CaS et CaSe) cristallisent dans la structure NaCl (rocksalt), appelée *halite*, (Figure I.1(a)). La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, observent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl [2].

Dans cette structure (exemple le cas de PbS les atomes de soufres constitue un réseau cubique à faces centrées et les atomes de plomb occupent les milieux des arêtes avec aussi un atome au centre du cube). Les paramètres de mailles de PbS, PbSe, CaS et CaSe à l'état massif est $a = 5,9362 \text{ \AA}$ [3,4], $a = 6.124 \text{ \AA}$ [3,4], $a = 5.689 \text{ \AA}$ [5] et $a = 5.916 \text{ \AA}$ [5] respectivement et leur groupe d'espace est $Fm3m (Oh)$ (Figure I.1(b)).

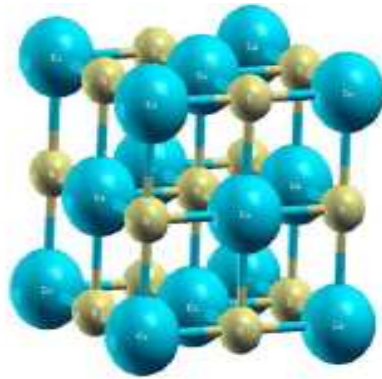


Figure I.1: Structure NaCl, (groupe d'espace Fm-3m)

L'étude des propriétés des composés se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure rocksalt. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.2). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie.

I.3.1. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin pour la structure NaCl à la forme d'un octaèdre tronqué (figure I.2).

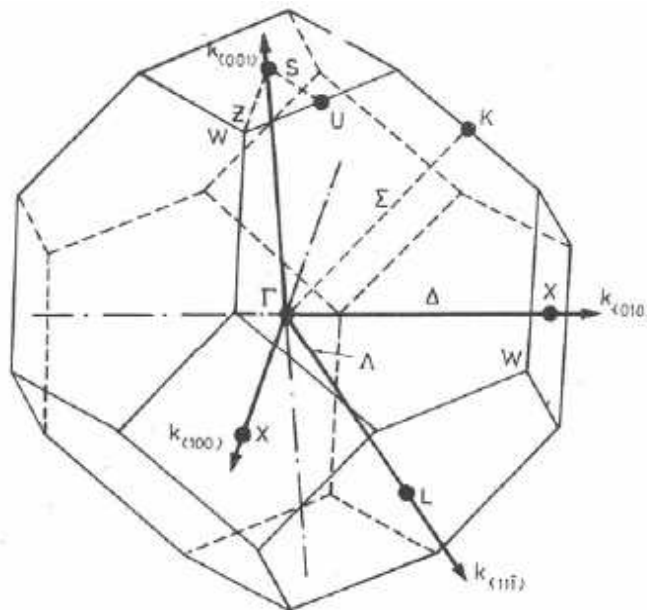


Figure I.2: Première zone de Brillouin de la structure rocksalt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.

I.3.2. Les points de haute symétrie

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

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes

k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$K_z = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$$

I.3.3. Les lignes de haute symétrie

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

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

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

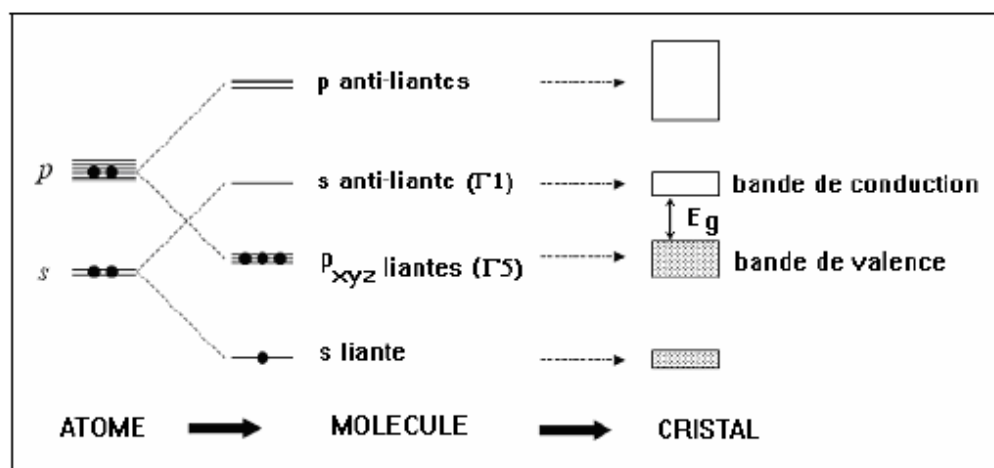
I.4. Notion de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, on montre au moyen de la mécanique quantique, que les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques auxquels correspondent des niveaux énergétiques discrets.

Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches: une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal.

Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites.

Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes celle de conduction (la première vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur E_g (figure I.3).



La figure I.3 : les énergies de la bande interdite en fonction du paramètre de maille pour quelques semi-conducteurs.

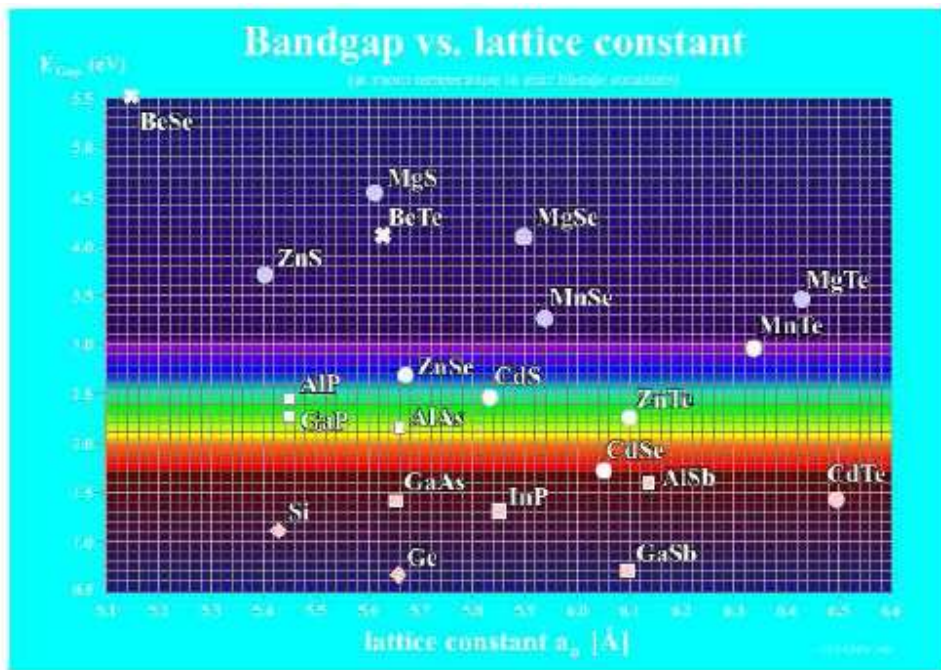


Figure. I.4: Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre de réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les composés IV-IV (diamant), III-V (carré), II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représente la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre. (Figure extraite de la référence [6])

I.5. Structure de bande

Les extremums de la structure de bande des semi-conducteurs sont situés au centre de la zone de Brillouin [7]. Les semi-conducteurs ont une bande de conduction (BC) et une bande de valence (BV). Les niveaux d'énergie pertinents sont ceux du dernier niveau saturé : orbitales $p_{X,Y,Z}$ liantes (de symétrie Γ_5), et du premier niveau vide : orbitale s anti liante (de symétrie Γ_1 plus élevée avec toutes celles du groupe Td). Entre ces deux niveaux se trouve un trou en énergie (gap).

Du couplage, maintenant, entre tous les atomes du cristal naissent les bandes d'énergie élargissant les précédents niveaux : les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti liantes celle de conduction avec, le séparant, la bande d'énergie interdite (band gap) cf. Figure I.6. La prise en compte du spin amène à considérer le groupe (double Td) [8], ce qui transforme la symétrie Γ_1 de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin en Γ_6 , deux fois dégénérée, et celle Γ_5 de la bande de valence en Γ_7 et Γ_8 , respectivement deux et quatre fois

dégénérées. Du fait enfin du couplage spin-orbite, les deux bandes Γ_7 et Γ_8 sont séparées de l'énergie Δ_0 , Figure I-5.

Quant à la bande de valence Γ_8 , elle se compose en réalité de deux bandes de courbure différente, d'où deux masses effectives : une lourde et une légère. La courbure de ces bandes étant négative, on introduit le concept de trou (hole) : quasi-particule de charge positive correspondant à une lacune électronique se déplaçant dans la bande de valence peuplée par quelques 10^{23} d'électrons ; l'électron lacunaire étant dans la bande de conduction.

La bande de forte courbure est celle des trous dits légers (lh : light-holes), l'autre est celle des trous lourds (hh : heavy-holes) cf. Figure I-6.

Le gap est direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde, au centre de la zone de Brillouin.

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect comme le silicium.

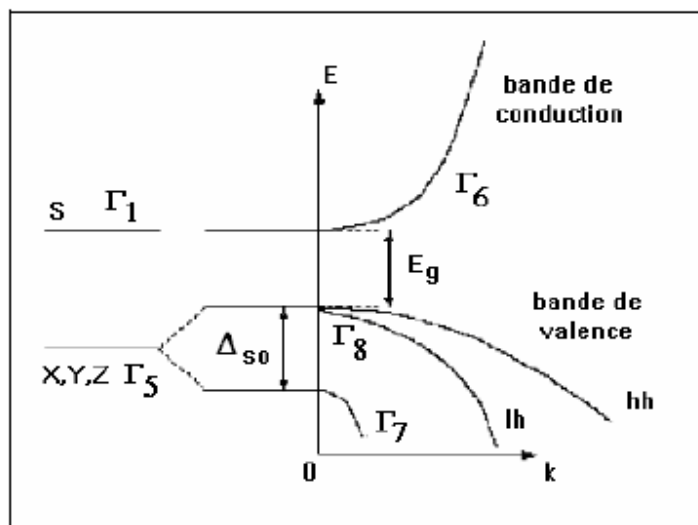


Figure I.5: Schéma de bandes au centre de la zone de Brillouin.

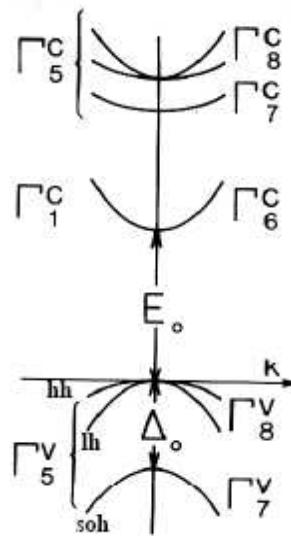


Figure I.6 : Structure de bande du semi-conducteur direct dans l'approximation parabolique au centre de la zone de Brillouin.

Les semi-conducteurs à l'état massif sont des matériaux à structure cristalline. L'interaction des électrons de valence est à l'origine de la formation des liaisons dites de covalence. Celles-ci assurent la cohésion des atomes dans le cristal et les états énergétiques se présentent en bandes d'énergie (Figure I.6). Dans cette situation, les états de conduction et de valence sont séparés par une bande interdite dite (gap) de largeur E_g ($E_g = E_c - E_v$), où les états ne sont pas permis. La structure en bandes des semi-conducteurs est comparée à celles des isolants et métaux, à l'aide des diagrammes d'énergie sur la Figure I.7.

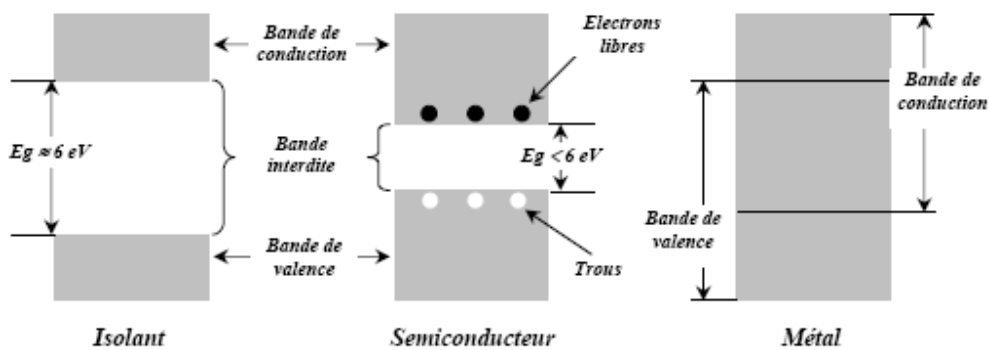


Figure I.7 : Structure en bandes d'énergie des matériaux ; isolants, semi-conducteurs et métaux.

Il est bien connu depuis les années 80 [9] que les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs, notamment les propriétés optiques, changent considérablement par rapport à l'état massif quand les états énergétiques concernent de très petites particules.

I.5.1. Gap direct et gap indirect

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} : on dit que le semi-conducteur est à gap direct.

Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons.

En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect.

Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

I.5.2. Transitions inter bandes

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives.

Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [10] :

- *les transitions directes ou verticales*

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k}

que le maximum de la bande de valence (figure 1.8.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde.

Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

- *les transitions indirectes*

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable.

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation :

$$\vec{k}(\text{photon}) = \vec{k}_e + \vec{K} \sim 0$$

Et

$$h\nu_e - E_p = E_g \quad (\text{émission de phonon d'énergie } E_p = \hbar \Omega) \text{ ou}$$

$$h\nu_a + E_p = E_g \quad (\text{absorption de phonon})$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV).

Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

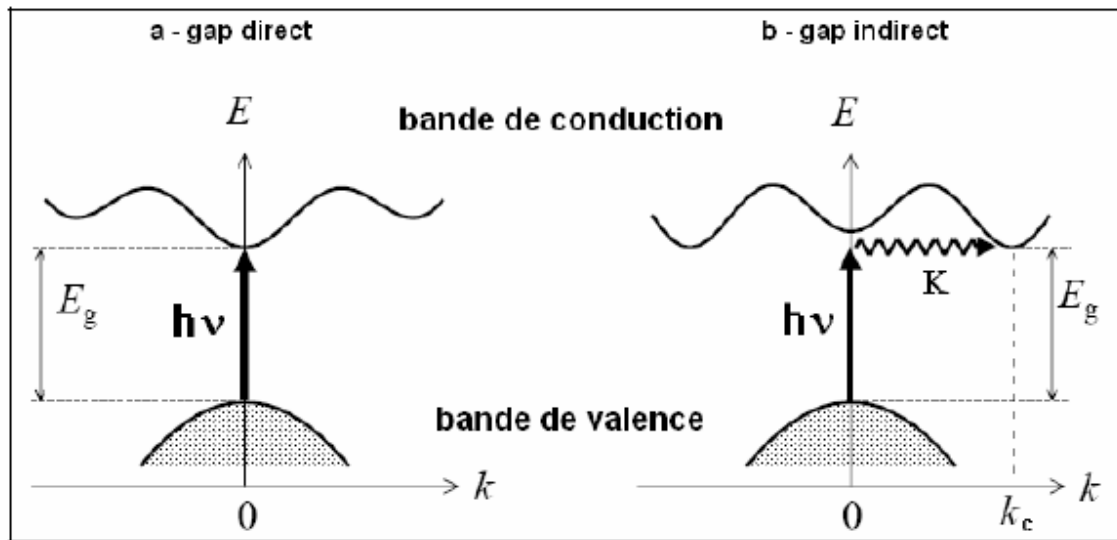


Figure I.8: Transitions inter bandes a) directe b) indirecte

I.6. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs massifs sont gouvernées par celles des électrons qui sont soumis à un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Dans un cristal infini les porteurs de charges sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin.

I.6.1. Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états

Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes [11] :

$$k = N\pi/R \text{ avec } N = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{I.1})$$

Où R est le rayon des cristallites supposées sphériques et le spectre d'énergie cinétique est discret [12]. La figure I.9 présente un aperçu de l'effet de la réduction de dimensionalité sur la densité d'états électroniques et la relation de dispersion pour un semi-conducteur.

Dans un puits quantique (structure 2D), les porteurs de charges voient leur déplacement discrétisé suivant l'axe de croissance (noté z) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan (x, y).

Dans un fil quantique (1D), les porteurs de charge restent libres dans la direction x et y a toujours un continuum d'états accessibles. La densité d'états électroniques présente des singularités. Dans les nano-cristaux (0D), les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome.

Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques et électroniques spécifiques des nanostructures semi-conductrices.

Les propriétés électroniques et optiques de la matière vont être complètement modifiées si on quantifie le mouvement des électrons et des trous d'un cristal en restreignant leur déplacement sur une distance proche à la longueur d'onde de De-Broglie, définie par:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_{\text{eff}}E}} \quad (\text{I.2})$$

où h est la constante de Planck et E l'énergie du porteur de charge de masse effective m_{eff} . Pour que les effets quantiques ne soient pas masqués par l'énergie thermique, il faut que l'énergie E soit supérieure à $K_B T$ [13].

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent du spectre d'énergie des paires électrons-trous confinés. Il est donc essentiel de comprendre le phénomène de la variation des propriétés électroniques en fonction de la taille des nano-cristaux pour pouvoir envisager la fabrication de systèmes nouveaux aux propriétés optiques intéressantes.

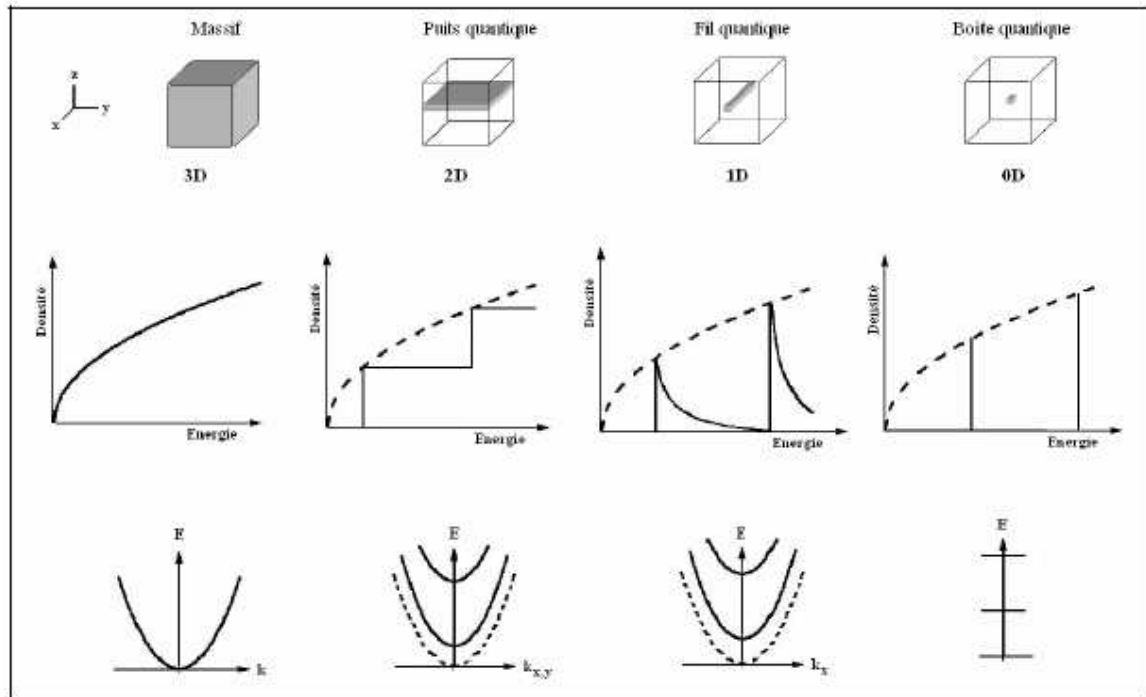


Figure. I.9: Evolution de la densité d'états électroniques et de la relation de dispersion avec la dimensionalité dans un semi-conducteur.

I.7. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques.

1.7.1. Absorption optique

On appelle absorption de la lumière, le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans la substance, qui se produit par suite de la transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne de la substance ou en énergie d'émission secondaire ayant autre composition spectrale et autres directions de propagation.

L'absorption de la lumière dans la substance est décrite par la loi de Lambert-Bouguer :

$$I = I_0 e^{-\mu d} \tag{I.3}$$

où I_0 et I sont les intensités de l'onde lumineuse monochromatique plane à l'entrée d'une couche d'absorbant d'épaisseur d et à la sortie de celle-ci, μ le facteur linéaire d'absorption de la lumière par la substance.

La valeur de μ dépend de la fréquence de la lumière, de la nature chimique et de l'état de la substance.

Les principaux types d'absorption que l'on rencontre dans l'étude des semi-conducteurs sont [14] :

- L'absorption intrinsèque (ou fondamentale) de la lumière provoque la transition d'un électron de l'état lié à l'état libre, donc à une transition de la bande de valence à la bande de conduction. Elle n'est possible que lorsque l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie de la bande interdite et peut avoir lieu aussi bien dans la région infrarouge du spectre que dans la région des radiations visibles selon la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

- L'absorption extrinsèque est due à l'ionisation des atomes d'impuretés, donc à une transition d'électrons des atomes d'impuretés (donneurs) dans la bande de conduction ou de la bande de valence sur les niveaux d'impuretés (accepteurs).

- L'absorption excitonique qui donne lieu à la formation de paires électron-trou en interaction électrostatique, interaction qui se traduit par la présence dans la bande interdite d'états énergétiques discrets (états excitoniques).

- L'absorption intra-bande s'observe dans les semi-conducteurs se caractérisant par une structure de bandes complexe (cas des semi-conducteurs II-VI).

- L'absorption par le réseau dans laquelle l'onde lumineuse entre en interaction avec les vibrations thermiques du réseau, ce qui fait varier le nombre de photons optiques.

Le confinement conduit à un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue, qui permet quelques fois d'observer un changement de couleur des cristallites [15].

Une transition excitonique est traduite dans le spectre par un pic très fin dans le cas idéal où toutes les cristallites ont la même taille. La forme du pic est ainsi le reflet de la distribution des tailles [16].

Une zone de résonance apparaît comme un épaulement dans le cas de large distribution de taille (superposition des pics correspondant aux différentes tailles).

Références

- [1] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42, 317 (1970).
- [2] F. Benmakhlouf doctorat d'état Département de Physique université mentouri-constantine (2006).
- [3] R. Dalven, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), Solid State Physics, vol. 28, (Academic, New York), 179, (1973).
- [4] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, second ed. Springer Series in Solids States Sciences, vol. 75, Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [5] H. Luo , R. G. Greene , K. G. Handehari , T. Li and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B 50, 16232 (1994).
- [6] CT-CREW. Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, (1996).
- [7] A.S. Povarenikh, "Crystal chemical classification of materials", éd. New York-London (1972).
- [8] C. Hermann and C. Weisbuch, Phys. Rev. B15, 823 (1977).
- [9] L. E. Brus, J. Chem. Phys 79, 5566 (1983).
- [10] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod Paris (1983).
- [11] Hurlmut Haug, Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductors, Ed. singhaphour (1992).
- [12] V. Albe , C. Jouanin , D Bertho , J. crystal growth .184/185, 388 (1998).
- [13] B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).
- [14] P. Kiréev, La physique des semi-conducteurs, Editions Mir-Moscou (1975)
- [15] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov, J. crystal growth 184/185, 365 (1998).
- [16] M.A. Chamarow, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot, R. Cases, J. Crystal Growth 159, 853 (1996).

CHAPITRE II

METHODE DE CALCUL

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème de mécanique quantique. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électroniques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par P.A.M. Dirac en 1929 [1], « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible ».

Il existe différentes méthodes théoriques pour comprendre et reproduire les vibrations dans les solides. Des modèles semi empiriques ont été développés en ajustant un nombre de paramètres obtenus expérimentalement. Ce type de méthodes donne une assez bonne description des courbes de dispersion. Cependant, des calculs « libres » de paramètres ont été dernièrement plus utilisés pour d'une part, s'affranchir du manque ou de la controverse des données expérimentales et pour d'autre part, aborder le problème d'une façon purement théorique. Récemment, des calculs sur les propriétés vibrationnelles des solides ont été réalisés par des méthodes de "premiers principes", en utilisant par exemple, comme entrée uniquement, le numéro atomique des éléments constitutifs. Ces méthodes sont principalement connues comme des calculs *ab initio*. La plupart de ceux-ci sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (électronique), et la démonstration de la tractabilité et de la précision de l'approximation locale de la densité (LDA) représentent un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT de Hohenberg et Kohn [2] a intégré la LDA, dont les premiers développements et applications sont dus à Slater [3] et à ses collaborateurs [4].

II.2. Equation de Schrödinger

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de N noyaux α et n électrons i [5-8].

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = \underbrace{-\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_i^2 \right\}}_{T_{\alpha}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\}}_{T_i} + \underbrace{\sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{V_{\alpha\beta}} - \underbrace{\sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}}}_{V_{\alpha i}} + \underbrace{\sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V_{ij}} \quad (\text{II.2})$$

Les deux premiers termes (T_{α}, T_i) sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau/noyau ($V_{\alpha\beta}$), noyau/électron ($V_{\alpha i}$), et électron/électron (V_{ij}).

Comme première approximation adoptée pour résoudre cette équation de Schrödinger est celle de Born-Oppenheimer [9] (approximation adiabatique). Comme les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent ; on peut donc séparer dans l'expression de la fonction d'onde les contributions électroniques et nucléaires. Le mouvement des noyaux est traité classiquement et celui des électrons de façon quantique.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux :

$$E_{tot} = E_{noyau} + E_{elect} \quad (\text{II.3})$$

Il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique total :

$$\left\{ \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i, \alpha} V_{\alpha i} + \sum_{i, j > i} V_{ij} \right\} |\Psi_e\rangle = |E_e\rangle |\Psi_e\rangle \quad (\text{II.4})$$

La principale difficulté pour résoudre cette équation est liée au terme bi-électronique V_{ij} (interaction électron-électron), l'équation de Schrödinger n'a pas de solution exacte si $n \geq 2$ électrons. Pour de tels systèmes, il est nécessaire de faire appel à des méthodes approchées si l'on

souhaite accéder à une solution réaliste de H . l'application d'une méthode variationnelle où la fonction d'onde d'essai est un produit de fonctions monoélectroniques (méthode de Hartree) permet de transformer l'équation (II.3) en n équations monoélectroniques. Chaque état (E_i, φ_i) de l'électron i est obtenu à partir d'équations de type :

$$(T_i + V(\varphi_i, \varphi_{i \neq j}))\varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.5})$$

Où V est l'énergie potentielle de l'électron i dans le solide. Ce terme contient les interactions électron-électron sous la forme de l'énergie potentielle de chaque électron i soumis au potentiel moyen des autres électrons (potentiel de Hartree). Dans la méthode Hartree-Fock, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. Les méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, la méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional theory) s'avère bien plus adaptée.

II.3. Approximations basées sur la fonction d'onde

II.3.1. Méthodes de Hartree

En l'absence du terme d'interaction électron-électron, l'hamiltonien se réécrit comme une somme de termes monoélectroniques. L'approche développée par Hartree [10, 11] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif $V_{Hartree}$ agissant sur chaque électron et traduisant l'effet moyen de l'ensemble des autres électrons, défini par:

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_{j(r')} \psi_j^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \quad (\text{II.6})$$

et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\psi(r) = \prod_{i=1}^{N_{el}} \psi_i(r) \quad (\text{II.7})$$

Chaque fonction d'onde monoélectronique est alors solution de

$$H_{eff} \psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.8})$$

Le potentiel de Hartree dépendant de l'orbitale i , la résolution de l'équation (II.8) doit se faire de manière auto-cohérente. L'état fondamental est obtenu en remplissant les n premiers niveaux électroniques. Cette approche sert encore aujourd'hui de base pour résoudre le problème des électrons en interaction, en particulier via l'ansatz de Kohn-Sham présenté à la (section III. 2). Elle souffre cependant de différents problèmes : l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

II.3.2. L'approche de Hartree-Fock

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [12], on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono électroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli

$$\Psi_{el}(r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit:

$$E_{HF}(r) = \langle \Psi_{el}(\{r\}) | H | \Psi_{el}(\{r\}) \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Avec } \begin{cases} H_i = \int dr \psi_i(r)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{él-nu}}(r) + V_{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(r) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

Le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui découle de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Pour déterminer les fonctions $\psi_i(r)$, on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie $E_{HF}(r)$, avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde.

$$\delta \left(E_{HF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{i,j}) \right) = 0 \quad (\text{II.12})$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange $\lambda_{i,j}$, ce qui conduit aux équations monoélectroniques de Fock :

$$[T_{\text{él}} + V_{\text{él-nu}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{Fock}}(\{\Psi(r)\})] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.13})$$

$$\text{Avec } \begin{cases} V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \\ V_{\text{Fock}} = \left[\sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

où l'on identifie le paramètre de Lagrange ε_i à une énergie à un électron. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock).

II.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Une alternative au traitement de la corrélation électronique par les méthodes ab initio est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique, ce qui permet d'utiliser cette dernière à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. La densité électronique est le

carré de la fonction d'onde, intégrée sur $N - 1$ coordonnées électroniques. Alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des $3N$ coordonnées d'espace mais aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à $4N$ variables, la densité électronique dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin. Ainsi, alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec le nombre de variables, la densité électronique, elle, reste indépendante de la taille du système. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction dépendante d'une fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie.

Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [2], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham [13] ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs de chimie quantique. Dans ce chapitre, nous rappellerons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode et les différentes approches d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

II.4.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

L'approche de Hohenberg et Kohn, vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps. Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, où l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.15})$$

Le principe fondateur de la DFT se résume en deux théorèmes, introduits en premier temps par Hohenberg et Kohn [2] qui affirment qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels $V_{ext}(r_i)$ et celui des densités minimisant l'équation (II.15), se basant sur les points suivants :

- a) L'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissants, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique.

$$\begin{aligned}
E_{HK}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{nn}}(\bar{R}) \\
&\equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r) + E_{\text{nn}}(\bar{R})
\end{aligned}
\tag{II.16}$$

- b) En conséquence obtenir la densité $n_0(r)$ minimisant l'énergie associée à l'Hamiltonien (II.15) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système, principe établi dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E(n_0) = \min E(\bar{R}, n(\bar{r})) \tag{II.17}$$

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système (3 Ne dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int n(\bar{r}) d^3r = N_e$. A ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[n]$.

II.4.2. Approche de Kohn et Sham

De nos jours, la théorie de la fonctionnelle de la 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) [13] en 1965 (cf. Fig. II.1). 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.

L'approche de Kohn et Sham [13] remplace le système à particules interagissantes entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. Cette approche assume que la densité à l'état fondamental du système en question est égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissantes entre elles. Ceci implique des équations de particules

indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $F_{xc}[n]$

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r) = T_S[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r V_{ext}(r) \quad (\text{II.18})$$

T_S est l'énergie cinétique d'un système de particules (électrons) indépendantes (non interagissantes) noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel,

$$T_S[n] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{II.19})$$

E_H est l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.20})$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.21})$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham [13] pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $n(r)$. A l'exception de T_S qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \varphi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \varphi_i^*(r)} = 0 \quad (\text{II.22})$$

Avec la contrainte d'ortho normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$, Ceci nous donne la forme de Kohn et Sham pour les équations de Schrödinger :

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(r) = 0 \quad (\text{II.23})$$

ε_i représentent les valeurs propres, et \hat{H}_{KS} est l'Hamiltonien effectif.

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (\text{II.24})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (\text{II.25})$$

Les équations (II.23)-(II.25) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[n]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[n]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn (II.16).

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - T_S[n] + E_{Hartree}[n] \quad (\text{II.26})$$

ou plus explicitement ;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (\text{II.27})$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(r)}$

II.5. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange et de 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, ceci dit l'énergie E_{xc} peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int n(r) \varepsilon_{xc}([n], r) d^3 r \quad (\text{II.28})$$

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point r , elle dépend de $n(r)$ dans le voisinage de r . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles.

II.5.1. Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets

d'échange et de corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}^{LDA}[n]$ n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que

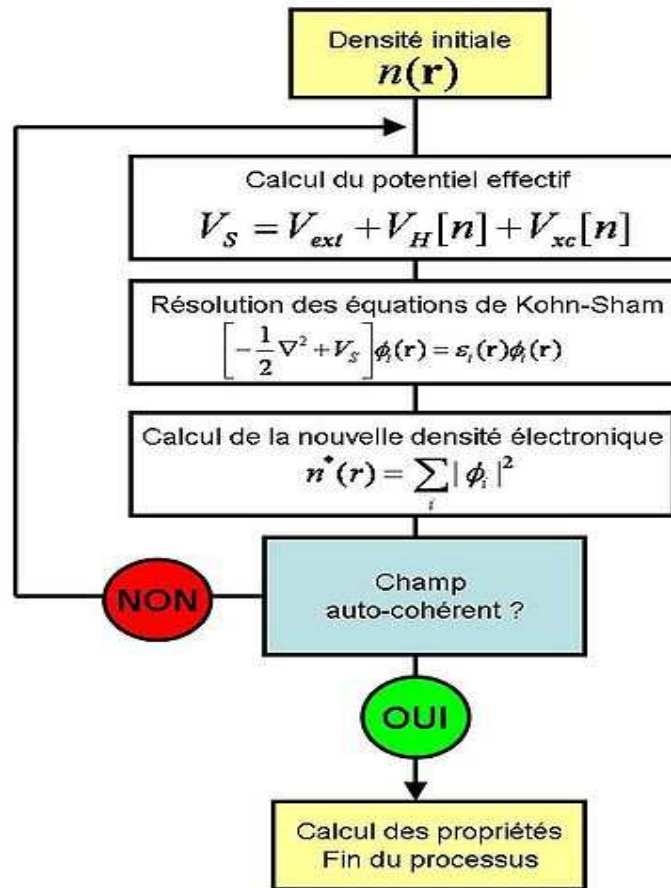


Figure. II.1: Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

$\varepsilon_{xc}([n], r)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité n .

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{LDA} &= \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[n(r)] d^3 r \\
 &\equiv \int n(r) \{ \varepsilon_x^{hom}[n(r)] + \varepsilon_c^{hom}[n(r)] \} d^3 r
 \end{aligned}
 \tag{II.29}$$

Le terme d'échange $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}[n(r)]$ peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [14] et ensuite paramétré en différentes formes [15].

Hormis la nature locale du terme d'échange et de 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.

II.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [16]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [17]

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int n(r) \mathcal{E}_{xc} \left[n(r) \mathcal{E}_x^{\text{hom}} \right] d^3 r \\ &\equiv \int n(r) \mathcal{E}_x^{\text{hom}}(n) F_{xc} \left[n |\nabla_n|, \dots \right] d^3 r \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

ou $\mathcal{E}_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe de très nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [18], Perdew et Wang (PW91) [19] et Perdew, Burke et Ernzerhof [20].

II.6. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II.6.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode du pseudopotentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs :

la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [21] ».

II.6.2. La base [L] 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 [22], 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) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (cf. Fig. II.2) dans lesquels différentes bases sont utilisées: des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin* (MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

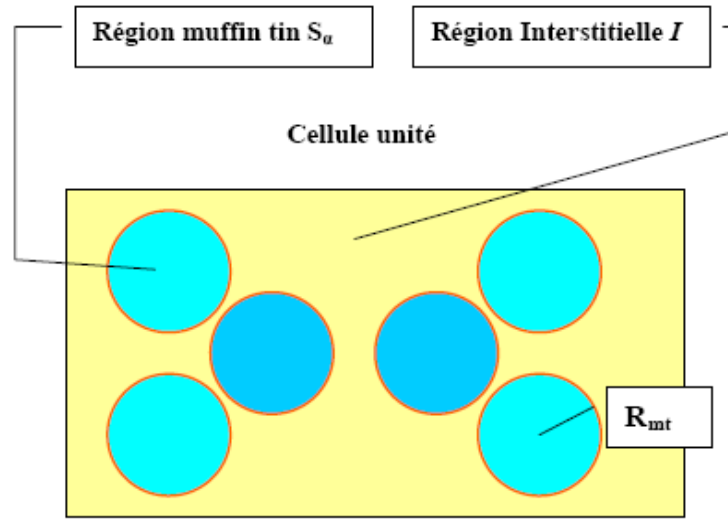


Figure II.2 : Division d'une cellule unité en une région « muffin tin » S_α et une région interstitielle I.

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 base de fonctions est définie comme suit :

$$\psi_{\vec{k}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(r') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Ω représente le volume de la maille primitive, $r' = r - r_\alpha$, soit r_α la position atomique dans la maille primitive, R_{MT}^α est le rayon de la sphère Muffin tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, Y_{lm} représentent des harmoniques sphériques, \vec{k} un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite, \vec{K} un vecteur du réseau réciproque et u_l^α sont des solutions numériques de la partie

radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E . Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont choisis de telle sorte à satisfaire les conditions aux limites.

Pour un atome réellement libre, la condition aux limites que $u_l^\alpha(r', E)$ doivent satisfaire pour $r \rightarrow \infty$, limite le nombre des énergies E pour lesquelles une solution u_l^α existe. Ce type de conditions ne s'applique pas dans notre cas, donc des solutions numériques peuvent être obtenues pour chaque E . Les u_l^α n'ont pas de réalité physique, ils forment ici une base qui n'est pas celle des fonctions propres. Mais comme cette base est malgré tout assez proche de celle des fonctions propres dans cette région du cristal, elle est tout de même très efficace.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les ondes planes en harmoniques sphériques à l'origine de la sphère de l'atome α .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(\vec{k} + \vec{K} \|\vec{r}\|) Y_{lm}^*(\vec{k} \hat{+} \vec{K}) Y_{lm}(r') \quad (\text{II.32})$$

où j_l est la fonction de Bessel à l'ordre l et $\vec{k} \hat{+} \vec{K}$ représente la dépendance angulaire du vecteur $\vec{k} \hat{+} \vec{K}$. En identifiant cette équation en l et m à (II.31) et ce en \vec{R}_α qui correspond à la surface de la sphère *muffin tin*, nous obtenons :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(\vec{k} + \vec{K} \|\vec{R}_\alpha\|) Y_{lm}^*(\vec{k} \hat{+} \vec{K}) \quad (\text{II.33})$$

Les paramètres $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ sont ainsi définis de façon unique même si E reste indéterminé. L'équation (II.32) contient a priori une infinité de termes. Or ceci induit l'emploi d'une infinité de $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$. En pratique nous introduisons une coupure à un certain l appelé l_{max} . Se pose alors le problème de trouver la bonne coupure (donc le bon l_{max}). Pour un l_{max} donné, l'harmonique sphérique correspondante $Y_{l_{max}, m}$ a au plus $2l_{max}$ noeuds par sphère a . Pour convertir en noeuds par unité de longueur nous introduisons le rapport $2l_{max} / 2\pi R_\alpha = l_{max} / \pi R_\alpha$. Pour qu'une onde plane soit équivalente, elle doit avoir au moins le même nombre de noeuds par unité de longueur.

Une onde plane dont la période la plus courte est $2\pi / K_{max}$ a $2 / 2\pi / K_{max} = K_{max} / \pi$ noeuds par unité de longueur. Les coupures pour les ondes planes K_{max} et pour les fonctions angulaires l_{max} sont de « qualité » comparable si le nombre de noeuds par unité de longueur est identique. Ce choix induit la condition suivante :

$$R_{\alpha} K_{max} = l_{max} \quad (\text{II.34})$$

Ceci permet de déterminer une bonne valeur de l_{max} pour un K_{max} donné. Une valeur finie de l_{max} implique que pour chaque APW le raccordement sur la sphère *muffin tin* n'est pas exact mais suffisant. Les rayons des sphères *muffin tin* ne doivent pas varier excessivement suivant l'atome sinon une valeur de l_{max} devient difficile à déterminer. Pour que la description de la base APW soit complète, il nous reste à déterminer le paramètre E . Apriori pour une description correcte des états propres $\psi_k^n(\vec{r})$, nous devons prendre E égale aux valeurs propres ε_k^n , or c'est justement ce que nous cherchons! Par conséquent nous nous retrouvons contraint à introduire une valeur triviale pour $E = \varepsilon_k^n$ avec laquelle nous construisons la base APW, les éléments de la matrice hamiltonienne ainsi que la matrice de recouvrement. L'équation séculaire est alors déterminée et le ε_k^n doit en être une solution. Si ce n'est pas le cas une autre valeur de ε_k^n est de nouveau introduite et ce jusqu'à obtenir une première racine appelée $\varepsilon_k^{(n=1)}$. De même, la procédure (cf. Fig. II.3) est entamée pour la deuxième valeur $\varepsilon_k^{(n=2)}$ etc. Une fois les ε_k^n déterminées la méthode décrite auparavant est appliquée pour calculer les coefficients $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$.

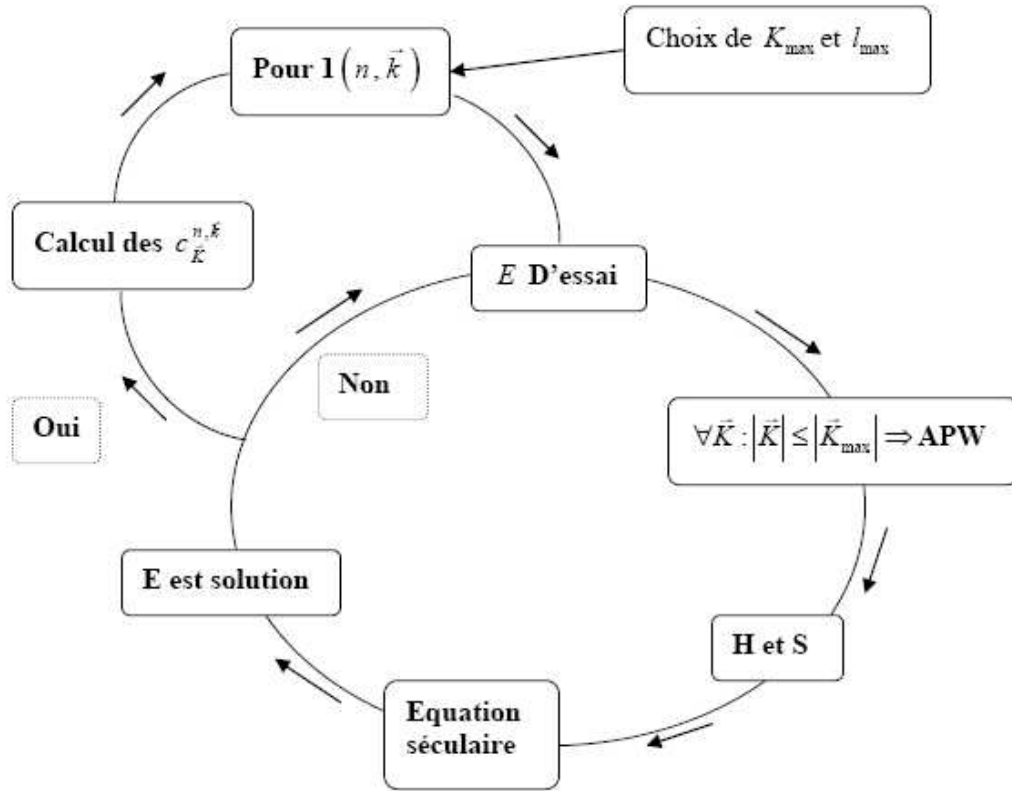


Figure II.3 : Algorithme de la méthode APW.

Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_l^\alpha(r', E)$ construit en $E = \varepsilon_k^n$ que nous cherchons. Or il serait intéressant de construire un $u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n)$ à l'aide de quantités connues. C'est ce que fait la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). Un u_l^α est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0} + o(E_0 - \varepsilon_k^n)^2 \quad (\text{II.35})$$

D'où
$$\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0} = u_l^\alpha(r', E_0)$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement dans (II.31) pour une E_0 fixée, nous obtenons la définition d'une base LAPW :

$$\psi_{\vec{k}}^{\bar{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_{lm}(r') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

où un nouveau coefficient $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} = A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} (E_0 - \varepsilon_k^n)$ est introduit. Afin de déterminer $A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$ et $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$ il est impératif que le raccordement en bord de sphère soit continu (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant une expression similaire à (II.32) avec sa dérivée radiale. Nous aboutissons à un système de deux équations à deux inconnues.

Imaginons maintenant que nous voulions décrire un état propre de caractère prédominant p ($l=1$). Afin de minimiser $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$, coefficient d'un second terme d'un développement de Taylor, il est souhaitable de choisir un E_0 près du centre de la bande p , la différence $E_0 - \varepsilon_k^n$ est alors faible. Nous pouvons répéter ceci pour chaque moment l (états s -, p -, d - et f) de chaque atome et ainsi choisir un ensemble de l tel que la définition finale de LAPW soit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\bar{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_{lm}(r') & r < R_{MT}^\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

où les E_l^α sont fixés. La pertinence de l'utilisation d'une base APW ou LAPW est jugée par le produit $(R_\alpha^{\min} K_{\max})$ entre le plus petit rayon *muffin tin* et le K_{\max} .

II.7. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique serait calculé par la méthode LAPW. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère *muffin tin*. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés (semi cœur) puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) sont introduites dans la base LAPW. Une orbitale locale est définie par :

$$\psi_{\alpha, LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{lm}^{\alpha, LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \right) Y_m^l(r') & r \in S_{\alpha'} \\ 0 & r \notin S_{\alpha'} \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donné et pour un atome α' . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère *muffin tin* à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation $E_{1,l}^{\alpha'}$ et $E_{2,l}^{\alpha'}$ sont définies pour deux états de même l . L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas (pour celui-ci une description avec uniquement $u_l^{\alpha'}$ sans sa dérivée suffit car il est considéré comme presque libre). Il n'y a plus de dépendance en \vec{k} et \vec{K} . Les trois coefficients, $A_{lm}^{\alpha',LO}$, $B_{lm}^{\alpha',LO}$ et $C_{lm}^{\alpha',LO}$ sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère *muffin tin*. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW.

L'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p - et d - sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Ce nombre reste relativement faible comparé à la taille typique d'une base LAPW (quelques milliers de fonctions). Le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

II.8. La méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+L₀, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+L₀. La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixées E_l^α :

$$\psi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & r < S_\alpha \\ \Omega^{-1/2} \exp[i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}] & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (L₀). Elles sont définies comme suit :

$$\psi_{\alpha_0}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} (A_{l,m}^{\alpha_0,l_0} u_l^{\alpha_0}(r', E_l^{\alpha_0}) + B_{l,m}^{\alpha_0,l_0} \dot{u}_l^{\alpha_0}(r', E_{1,l}^{\alpha_0})) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_{\alpha_0} \\ 0 & r \notin S_{\alpha_0} \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha_0,l_0}$ et $B_{lm}^{\alpha_0,l_0}$ sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

II.9. La base mixte LAPW/APW+lo

La raison pour laquelle LAPW implique un R_{\max} plus important que celui nécessaire pour APW+lo peut être liée à certains états qui sont difficiles à représenter par la base LAPW. Les exemples les plus fréquents sont :

- * Les états de valence *d*- et *f*-.
- * Les états d'atomes ayant une sphère *muffin tin* relativement petite comparée à celles des autres atomes dans la cellule unité.

Il est plus avantageux de traiter ces derniers avec la base APW+lo, et limiter l'utilisation de la base LAPW pour le reste des états. Pourquoi ? L'utilisation de la base APW+lo pour un état signifie que par atome, $2l + 1$ orbitales locales sont ajoutées à la base. Ceci implique une base APW+lo, pour le même $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$, considérablement plus large que la base LAPW. Ce dernier est compensé par le fait qu'un plus petit $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$ est nécessaire pour obtenir de bons résultats. Cependant il serait préférable de n'utiliser ces fonctions de base que lorsqu'elles sont vraiment utiles. Une telle approche aboutit à une base mixte LAPW/APW+lo : pour tous les atomes α_0 et valeurs l , l'équation (II.36) est utilisée. Mais pour certains atomes $\alpha_0 (r \in S_{\alpha_0})$ et certain l_0 , l'équation (II.39) est utilisée. Les $\psi_{\alpha_0}^{l_0 m}$ correspondantes suivant l'équation (II.40) sont ajoutées à la base des fonctions. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2K [21].

Pour finir, revenons à la définition du potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons. Ce potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère *muffin tin* tel que :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_m^l(\omega) & r \in S_\alpha \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Le potentiel $V(r)$ a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques et de série de Fourier à l'extérieur de la sphère *muffin tin*.

L'introduction d'un potentiel de ce type nous donne la méthode FP-LAPW pour (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves), appelée ainsi car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwars [23], basé sur la méthode FP-LAPW

II.10. La méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW, (1993)) [21], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(r)$ et la densité de charge $\rho(r)$ sont décrits par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [23]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudopotentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande. Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN2k développé par Blaha et Schwars [24], basé sur la méthode FP-LAPW.

II.11. Wien2k

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW *Wien2k*.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure II.4 résumé le fonctionnement et la structure de *Wien2k*.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8

Ry sépare ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R\alpha_{min} K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R\alpha_{min} K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale....) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes, . . .

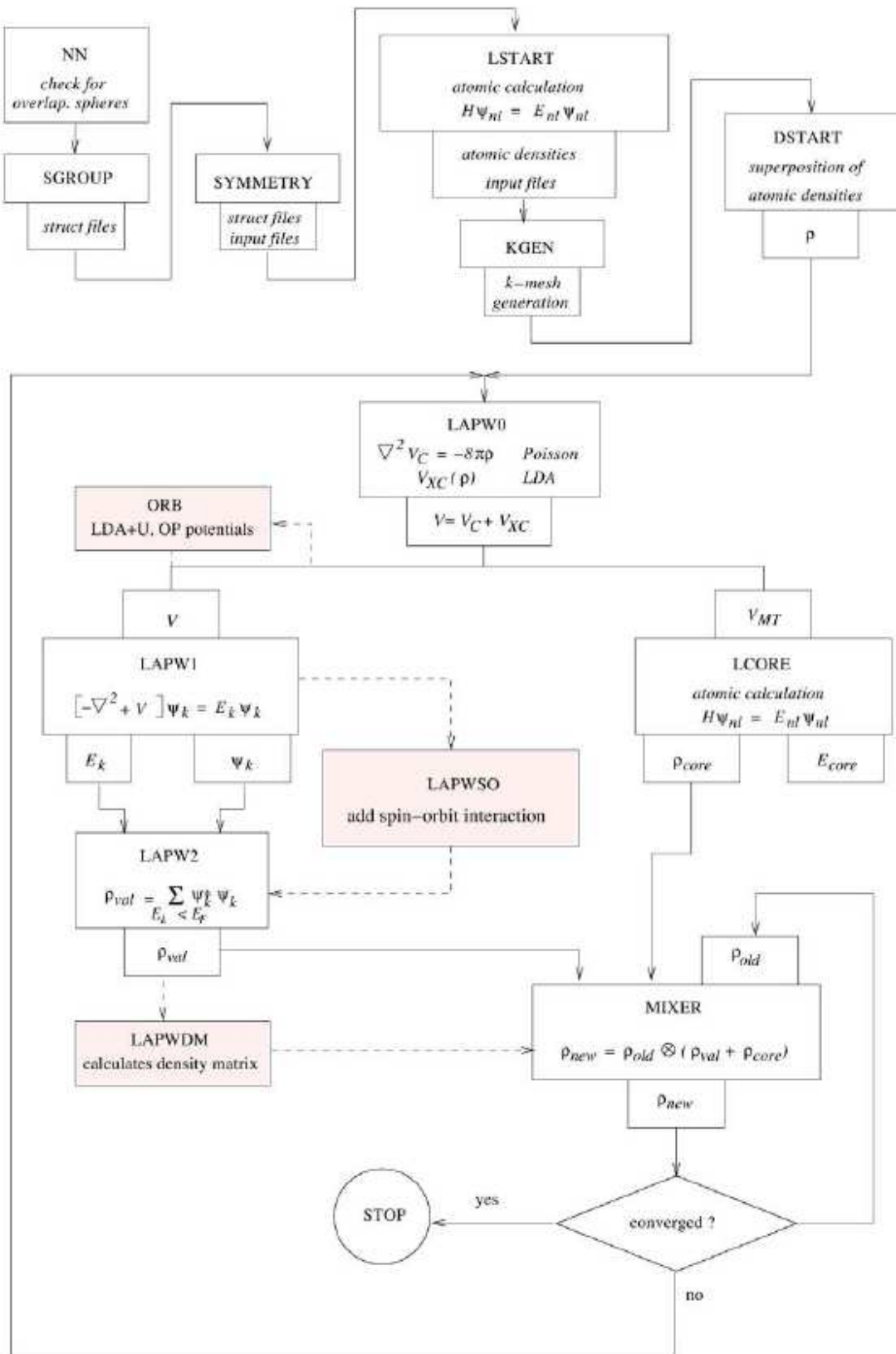


Figure II.4. Organisation des programmes dans Wien2k [Blaha21].

Références

- [1] P.A.M. Dirac, *proc. Roy. Soc. (Londres)*, 123, 714 (1929).
- [2] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B*136, 864 (1964).
- [3] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [4] J.C. Slater, *the Self-Consistent field for Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [5] P.E Lippens, *Matériaux complexes*, Montpellier (1999).
- [6] M.L.Doublet, *Matériaux complexes*, Montpellier (1999).
- [7] S.F.Matar, *Gallerne 99 : Structure électronique des solides*, piriac sur Mer (1999).
- [8] M.L. Doublet, *Gallerne 99 : Structure électronique des solides*, piriac sur Mer (1999).
- [9] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [10] D. R. Hartree : *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i. theory and methods.* *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89-110 (1928).
- [11] D. R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structure*, John Wiley and Sons, New York, 86 (1957).
- [12] V. Fock : *Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems.* *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 61(1), 126-148, (1930).
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*140 1133 (1965).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, (1981).
- [16] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22, 807 (1969).
- [17] J. P. Perdew and K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.* 57, 309-319, (1996).
- [18] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [19] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45:13244-13249, (1992).
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, (1996).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [22] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51: 151, (1937).
- [23] H.L. Skriver, *the LMTO method*, Springer, Berlin (1984)
- [24] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Commun.* 59, 399 (1990).

CHAPITRE III

THEORIE DES ALLIAGES

SEMI-CONDUCTEURS

III.1. Introduction

Le mot alliage, implique un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment les céramiques et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologistes a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs II-VI et IV-VI.

III.2. Classification des alliages semi-conducteurs

Nous pouvons classer les alliages semi-conducteurs en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [1] :

- Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$:

$A^I B^{VI}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF, ...

$A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe, ..

$A^{III} B^V$: les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrides des éléments : Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,.....).

$A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe,

- Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$:

$A^{IV} B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe,

- Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$:

$A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O,

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

- Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$.

- Alliage ternaire cationique: $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$.

Ces alliages sont caractérisés par la concentration x . Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et caractérisé par la présence de deux différentes concentrations x et y .

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [2, 3] :

- Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$
- Les solutions triangulaires dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$ et les solutions purement cationiques $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$.
- Les alliages pentanaires sont des matériaux composés de cinq éléments binaires et sont caractérisés par la présence de trois différentes concentrations x , y et z . en prend comme exemple $A_x^N B_{1-x}^N C_y^{8-N} D_z^{8-N} E_{1-yz}$.

III.3. Le paramètre de maille des alliages binaires

Le paramètre de maille « a » est égal à la distance entre deux atomes dans un cristal. Lorsqu'un atome étranger est introduit dans un réseau cristallin, il provoque en général une variation du paramètre cristallin qui se traduit par une expansion ou une contraction du réseau, fonction de la taille des atomes. On dit que la variation de « a » obéit à la loi de Vegard [4] si elle est linéaire avec le taux de substitution x (interpolation linéaire entre les binaires impliqués).

III.4. Les alliages ternaires

Le cristal ternaire $A_x B_{1-x} C$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [5].

La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

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

Avec :

$$F(x) = F(x) + Cx(1-x) \quad (\text{III.2})$$

Où : F : étant une propriété physique quelconque.

x : fraction moléculaire (paramètre stoechiométrique).

C : est le paramètre de courbure (bowing).

III.4.1. Le paramètre de maille des alliages ternaire

Les travaux expérimentaux montrent que la constante du réseau du ternaire obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où des très petites déviations ont été observées [4].

La constante du réseau « a » est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) qui forment l'alliage.

$$a(x) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{III.3})$$

où :

$a(x)$: La constante du réseau de l'alliage.

a_{AC} , a_{BC} : les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement.

III.4.2. Gaps d'énergie de l'alliage ternaire

La qualité de la composition de l'alliage dépend des conditions de croissance. En général, le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} + bx(1-x) \quad (\text{III.4})$$

Avec :

E_{AC} est le gap du composé AC

E_{BC} est le gap du composé BC

b étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est dû à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

III.5. Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ est composé de quatre binaires. AC, AD, BC et BD. Si on utilise un schéma d'interpolation linéaire, le paramètre (Q) du quaternaire peut être obtenu à partir des paramètres des binaires (valeurs B) par :

$$Q(x, y) = (1-x).yB_{BC} + (1-x)(1-y)B_{BD} + xyB_{AC} + x(1-y)B_{AD} \quad (\text{III.5})$$

Et si en plus, les relations relatives aux ternaires (valeurs T) sont disponibles, on écrit alors :

$$Q(x, y) = \frac{x(1-x)[(1-y)T_{ABD} + yT_{ABC}] + y(1-y)[xT_{ACD} + (1-x)T_{BCD}]}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (\text{III.6})$$

III.5.1. Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard [4], c'est à dire que pour un alliage quaternaire du type $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ elle est exprimée par :

$$a(x, y) = x(1-y)a_{AD} + (1-x)ya_{BC} + xy a_{AC} + (1-x)(1-y)a_{BD} \quad (\text{III.7})$$

a_{AC} , a_{AD} , a_{BC} et a_{BD} : sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

III.5.2. Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Comme dans le cas des alliages ternaires, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie de leurs constituants [6-8]. Akio Sasaki et al [9] ont proposé un modèle pour calculer les gaps d'énergie pour les quaternaires en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley [10] appliquée aux ternaires.

$$E_{ABCD} = E_{ABD} \cdot y + E_{ABC} \cdot (1-y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{(E_{ABD} + E_{ABC})/2}} y \cdot (1-y) \quad (\text{III.8})$$

Avec :

$$E_{ABC} = E_{AC} \cdot x + E_{BC} \cdot (1 - x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{AC} + E_{BC})/2}} x \cdot (1 - x) \quad (\text{III.9})$$

$$E_{ABD} = E_{AD} \cdot x + E_{BD} \cdot (1 - x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{AD} + E_{BD})/2}} x \cdot (1 - x) \quad (\text{III.10})$$

et :

$$E_{ABCD} = \alpha_{ACD} \cdot x + \alpha_{BCD} \cdot (1 - x) \quad (\text{III.11})$$

dans ces formules les E_{ijk} correspondent à l'énergie de la bande interdite et les α_{ijk} sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie. Les indices AB, ABC et ABCD représentent respectivement les composés binaires, les alliages ternaires et les alliages quaternaires.

Références

- [1] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », édition Mir, Moscou (1975).
- [2] F. Aymerich, Phys. Rev. B26, 1968 (1982).
- [3] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).
- [4] L. Vegard, Z.Phys. 5, 17 (1921).
- [5] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199, (1987).
- [6] R. Hill, J. Phys. C.: Solid. Stat. Phys. 7, 521 (1974).
- [7] Y. P. Feng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C.K. Ong and J. B. Xia, J. Appl. Phys. 74, 3948 (1993).
- [8] V. B. Gera, R. Gupta, and K. P. Jain, Phys. Rev. B36, 9657 (1987).
- [9] A. Sasaki, M. Nishiuma and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1698 (1980).
- [10] A. G. Thomson J. C. Wooly, Can. J. Phys. 45, 255 (1967).

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

De nos jours le progrès scientifique et technologique est dans une large mesure déterminé par le niveau de développement de la physique des semi-conducteurs et des dispositifs à semi-conducteurs. La mise en œuvre de dispositifs à semi-conducteurs dans différents domaines d'application impose un incessant effort d'extension d'un nombre de matériaux semi-conducteurs utilisables et d'amélioration de leur qualité.

Les propriétés électroniques et structurales des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure. Les propriétés des binaires PbS, PbSe, CaS, CaSe sont largement connues, par contre peu de résultats sont disponibles pour les alliages semi-conducteurs ternaires $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_xSe_{1-x} et CaS_xSe_{1-x} . Concernant l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_{1-y}Se_y$ à base de ces composés, récemment une étude expérimentale a été réalisée [1]. Actuellement, les alliages à plusieurs composants ont suscité beaucoup d'attention en raison de leurs utilisations comme substrats, couches de revêtement, éléments actifs dans les dispositifs optoélectroniques des appareils photoniques à haute vitesse, et pour d'autres applications. Les caractéristiques de fonctionnement des dispositifs dépendent des propriétés électroniques des matériaux constitutifs, ces propriétés peuvent être améliorées par l'utilisation des alliages quaternaires.

IV.2. Les composés binaires

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, le Sulfure de Plomb (PbS), Séléniure de Plomb (PbSe), Sulfure de calcium (CaS) et Séléniure de calcium (CaSe) cristallisent dans la structure NaCl (rock-salt). La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, transitent de la structure tétraédrique à la structure NaCl [2]. Leur groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$.

En premier lieu nous avons abordé le calcul de leurs propriétés structurales : paramètre du réseau à l'équilibre, module de compressibilité et sa dérivée, ensuite on a étudié leurs propriétés électroniques, à savoir structures de bandes et densités d'états totales et partielles ainsi que leurs propriétés optiques.

IV.2.1. Détails de calcul

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4], utilisant le code Wien2K [5]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation

du gradient généralisé (GGA) telle que développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [6] a été utilisée, cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation (GGA), celle développée par Engel et Vosko (EV-GGA) [7] a été également appliquée.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{max} = 10$, et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $R_{MT}K_{max} = 8$. Le paramètre $R_{MT}K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $G_{max} = (14 \text{ Ryd})^{1/2}$. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRyd ; en moyenne 7 itérations sont suffisantes pour atteindre la convergence.

Les paramètres utilisés dans nos calculs sont illustrés dans le tableau IV.1.

composé	Nombre d'ondes planes	Points spéciaux		R MT Kmax	RMT (a.u)	
		GGA	EVGGA		Pb, Ca	S, Se
PbS	484	47	47	8	2.5	2
PbSe	536	47	47	8	2.5	2
CaS	426	47	47	8	2.5	2
CaSe	476	47	47	8	2.5	2

Tableau IV.1 : Paramètres utilisés dans les calculs.

IV.2.2. Propriétés structurales

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [8] donnée par:

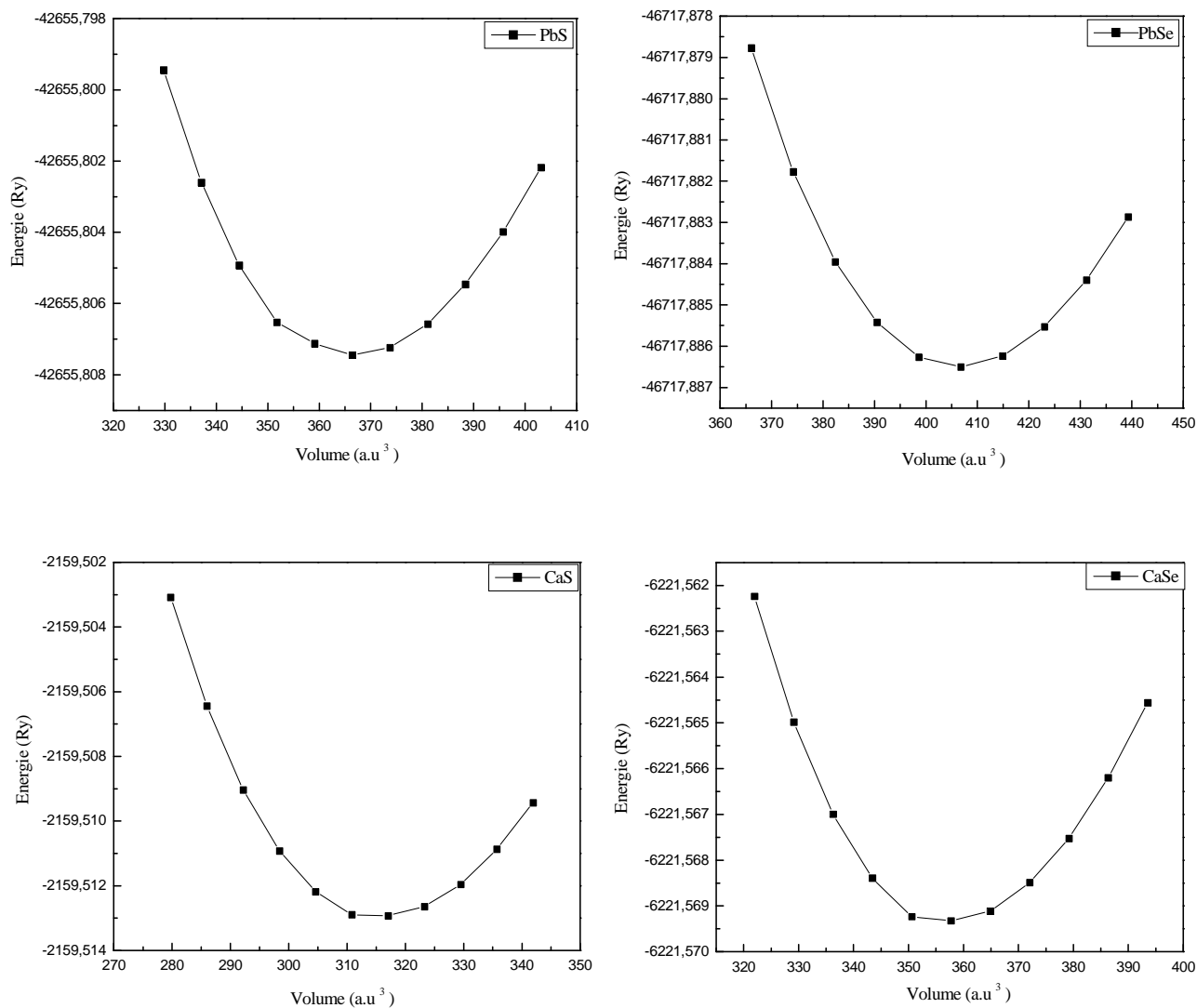


Figure IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires PbS, PbSe, CaS et CaSe.

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^B - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV.1})$$

où E_0 , V_0 , B et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les différents matériaux sont présentées dans la figure IV. 1. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité son présentés dans le tableau IV.2. Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes.

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, on voit bien que celles-ci concordent bien avec les résultats théoriques. Cependant comparativement aux résultats expérimentaux, nous rencontrons le comportement bien connu de l'approximation GGA qui surestime les constantes du réseau par rapport à celles trouvées expérimentalement. Cette sur estimation est de l'ordre de 1.19 %, 1.53 %, 0.54 % et 0.79 % pour PbS, PbSe, CaS et CaSe respectivement. Globalement nous pouvons dire que cette approximation choisie nous a donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

En ce qui concerne le module de compressibilité, on observe un comportement inverse au paramètre du réseau par rapport a l'approximation utilisée, il est sous estimé par l'approximation (GGA). Ces sous estimations par rapport à l'expérience sont de l'ordre de 1.90 %, 11.66 %, 12.13 % et 7.09 % pour les composés PbS, PbSe, CaS et CaSe

respectivement. Nous remarquons une bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques

	Paramètre du réseau a (Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
	Nos Calculs	Autres calculs	Expérience	Nos Calculs	Autres calculs	Expérience
	GGA	GGA		GGA	GGA	
PbS	6.011	6.012[9, 10]	5.929[11] 5.936[12, 13] 5.940[14]	51.8911	52.1[9] 53.3[10]	52.9[11]
PbSe	6.224	6.222[9] 6.196[10]	6.117[11] 6.124[12, 13] 6.130[14]	47.790	47.5[9] 49.1[10]	54.1[11]
CaS	5.720	5.717[15] 5.72[17]	5.689[16]	56.2344	57.42[15] 56.6[17]	64[16]
CaSe	5.963	5.968[15]	5.916[16]	47.3807	48.75[15]	51[16]

Tableau IV.2 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour les composés PbS, PbSe, CaS et CaSe comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

IV.2.3. Propriétés électroniques

IV.2.3.1 Structure de bandes

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en matériaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs peuvent être déduites à partir de leur structure de bandes dont la largeur du gap caractérise le niveau de conduction. Durant des décennies, des efforts ont été concentrés sur la détermination précise (théorique et expérimentale) des structures de bandes des matériaux [18-29], le calcul de la structure de bandes d'énergie d'un semi-conducteur donné, représente un problème des plus ardues. Cela est dû à l'absence d'une expression analytique de l'énergie potentielle.

Les calculs des structures de bandes pour nos composés binaires PbS, PbSe, CaS et CaSe ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

Les calculs ont été effectués en utilisant le paramètre du réseau calculé dans la section précédente et en se basant sur les approximations GGA et EVGGA. Les structures de bande sont illustrées sur les figures IV.2-IV.5 respectivement pour les composés PbS, PbSe, CaS et CaSe. D'après ces figures, nous remarquons que les composés PbS et PbSe possèdent un gap direct dans la direction $L \rightarrow L$, où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point L, par contre les composés CaS et CaSe possèdent un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X.

Le tableau IV.3 contient les différents gaps énergétiques des composés étudiés calculés par les approximations GGA et EVGGA et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps énergétiques [32] par rapport à ceux de l'expérience d'environ 50%. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le Formalisme de la DFT. Elles décrivent d'une manière très précise les états d'équilibre mais ceux des états excités sont mal décrits.

Dans le cas du composé PbS et PbSe on constate que la valeur du gap expérimental est très faible comparée à celle déterminée par les méthodes ab-initio. Ce comportement controversé peut être expliqué par la faible valeur du gap énergétique de ces chalcogénures de Plomb. De plus la différence entre nos valeurs calculées des gaps énergétiques et celles calculées dans les autres travaux utilisant la même méthode, est due au fait qu'ils ont introduit dans leurs calculs l'interaction spin-orbite, ce qui a engendré un décalage des bandes de conduction.

Pour les composés binaires CaS et CaSe on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semi-conducteurs et qui consiste en la sous-estimation du gap, c'est-à-dire au fait que cette approximation a des formes simples qui ne permettent pas de reproduire de manière précise le potentiel d'échange et de corrélation. La DFT n'est pas conçue pour les états excités. Par contre les valeurs des gaps calculées par l'approximation EVGGA s'approchent à celles de l'expérience comparativement à celles obtenues par la GGA. Engel et Vosko ont construit une nouvelle forme de la GGA qui a amélioré les résultats des gaps énergétiques, sans toutefois être comparables à l'expérience.

	E_g (eV)			
	Nos Calculs		Autres calculs	Expérience
	GGA	EVAGGA	GGA	
PbS (L→L)	0.497	1.250	0.448[9] 0.380[10]	0.286[11] 0.290[12]
PbSe (L→L)	0.444	1.116	0.318[9] 0.340[10] 0.295[13]	0.165[11] 0.170[12]
CaS (X→ Γ)	2.403	3.175	2.39[15] 2.4[17]	3.5[30]
CaSe (X→ Γ)	2.101	2.796	2.10[15]	3.85[31]

Tableau IV.3 : Valeurs expérimentales et théoriques des gaps énergétiques (Gap direct et indirect) des composés PbS, PbSe, CaS et CaSe.

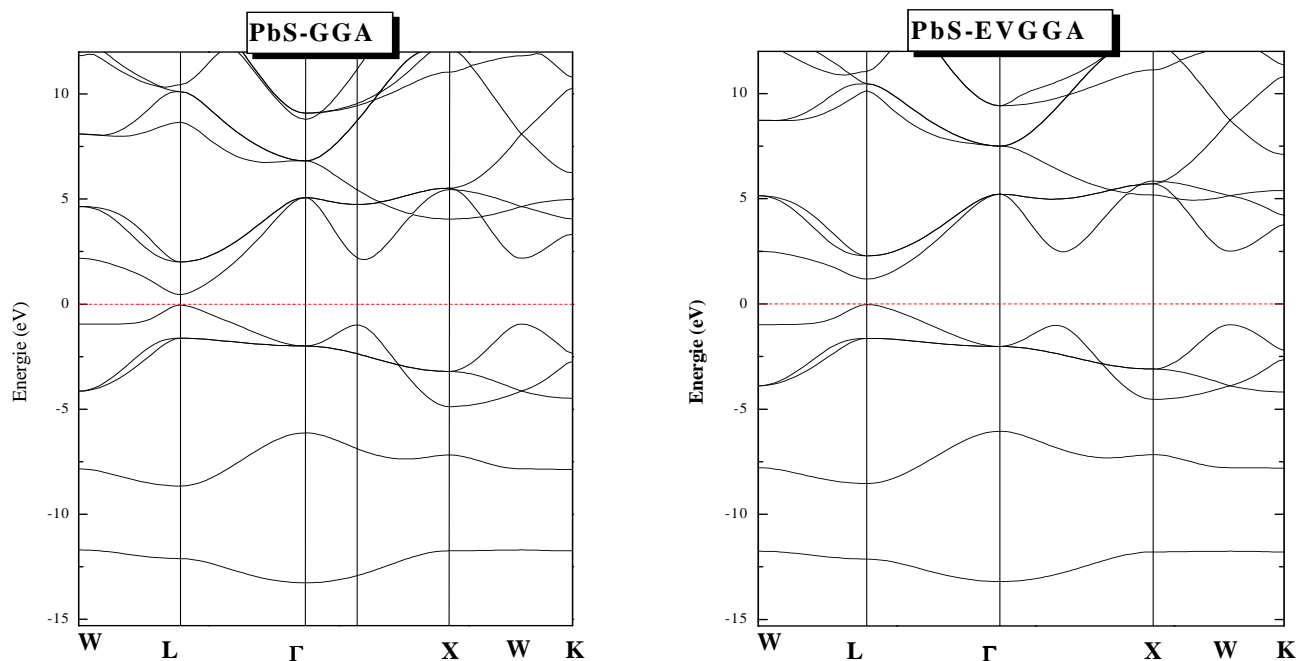


Figure IV.2: Structures de bandes du composé PbS en utilisant les approximations: GGA et EVGGA

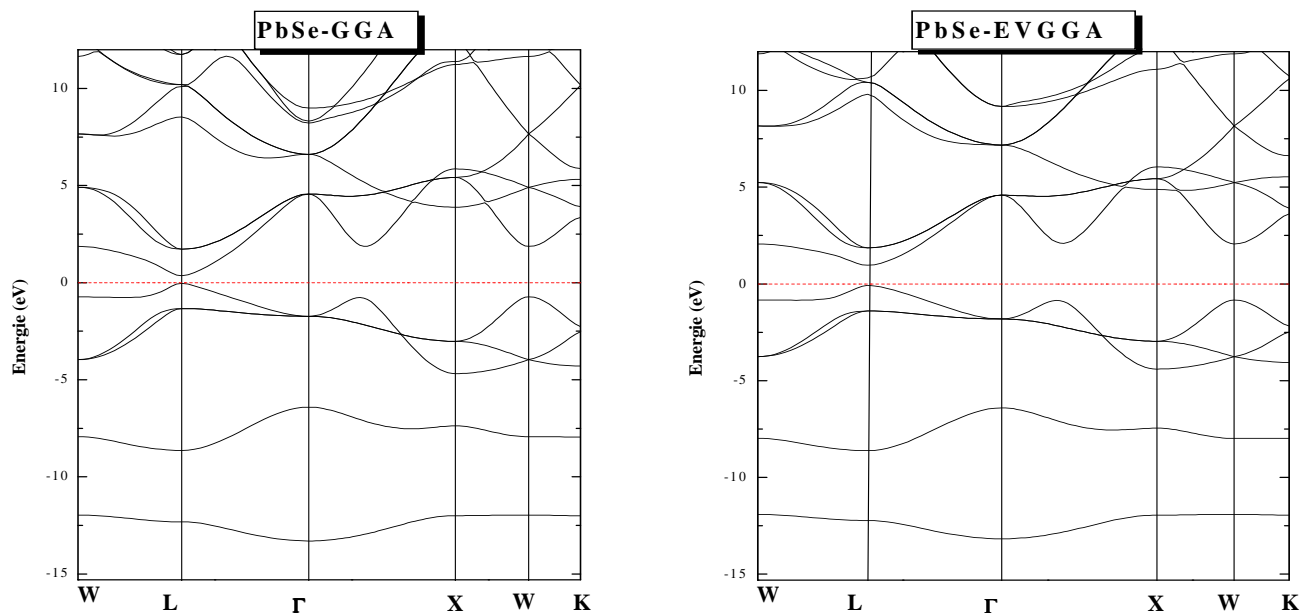


Figure IV.3: Structures de bandes du composé PbSe en utilisant les approximations: GGA et EVGGA

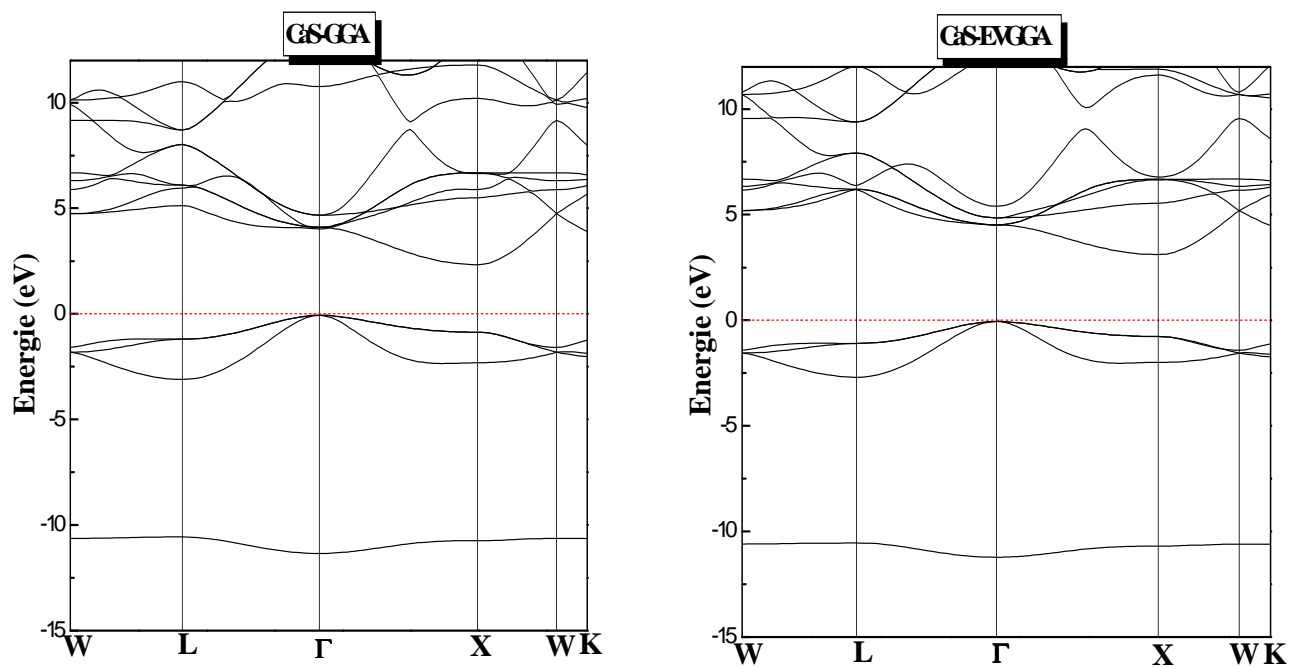


Figure IV.4: Structures de bandes du composé CaS en utilisant les approximations: GGA et EVGGA

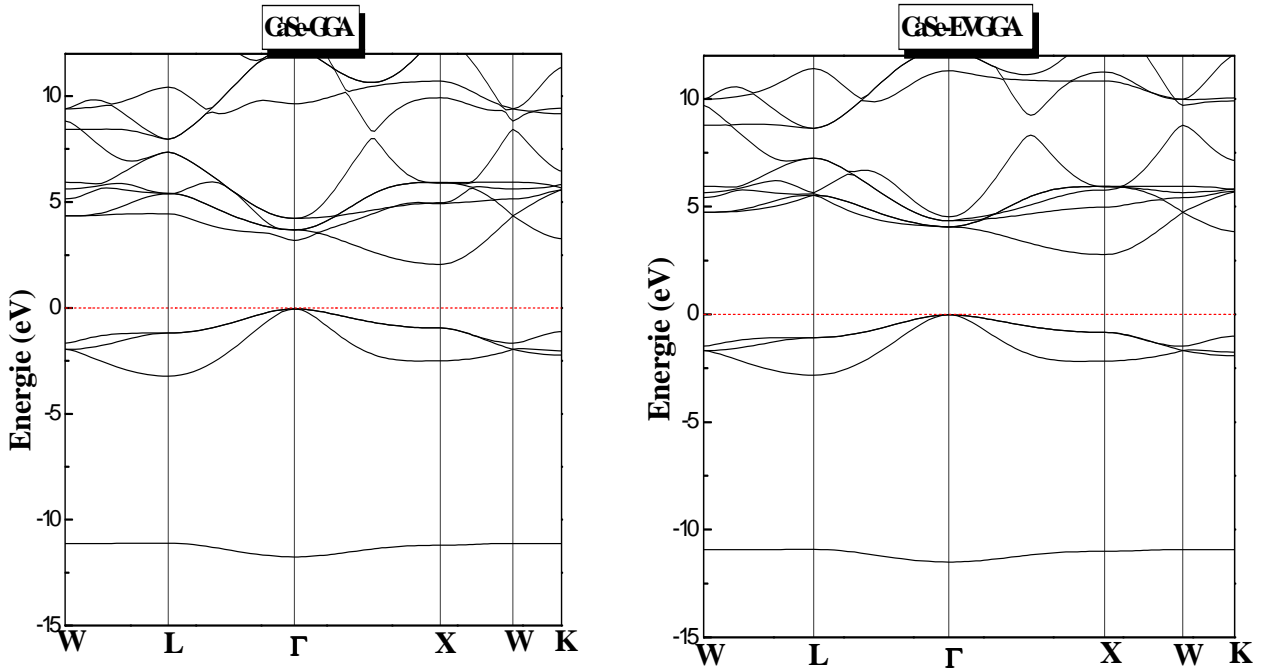


Figure IV.5: Structures de bandes du composé CaSe en utilisant les approximations: GGA et EVGGA

IV.2.3.2 Densité d'états DOS

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (en anglais *Density of States*) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{IV.2})$$

Cette quantité est d'une grande utilité en physique expérimentale puisque directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui elle n'est pas mesurable ou calculable pour des structures de grosse taille. Il existe des algorithmes permettant d'obtenir une valeur de la Densité d'états électroniques, comme VASP ou PHONONS. Ils permettent de faire des

simulations sous différentes pressions, température etc... Les programmes de simulation numérique utilisent généralement la Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT).

Pour obtenir des densités d'états totales et partielles, on projette la densité d'états totale (équation IV.2) sur une certaine orbitale d'un atome donné. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison.

Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états de chaque composé a été calculée par l'approximation (GGA), les courbes sont similaires avec quelques différences dans les détails. Les densités d'états totales et partielles projetées calculées par la GGA pour PbS, PbSe, CaS et CaSe sont respectivement illustrées sur les figures (IV.10) et les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). La confrontation de la densité d'état totale de chaque matériau à sa structure de bande est présentée sur les figures IV.6- IV.9. Les parties les plus profondes de la bande de valence pour les composés PbS et PbSe sont situées dans les gammes d'énergies (-13.23 \rightarrow -11.75 eV) et (-13.31 \rightarrow -12.06 eV) respectivement, par contre pour les deux autres binaires CaS et CaSe, elles sont situées dans les gammes d'énergies (-11.29 \rightarrow -10.38) eV, et (-11.63 \rightarrow -10.95) eV et qui dérivent des états s de S et Se respectivement. La bande de valence la plus haute se situe au voisinage du niveau de Fermi dans une gamme d'énergie (-3 \rightarrow 0 eV) et est dominée par les états p des atomes chalcogènes. La bande de conduction est constituée principalement par les états d de l'atome Ca et cela pour les deux composés. Nous constatons que nos résultats concordent bien avec ceux de M. Dadsetani et al [33] et Charifi et al [15].

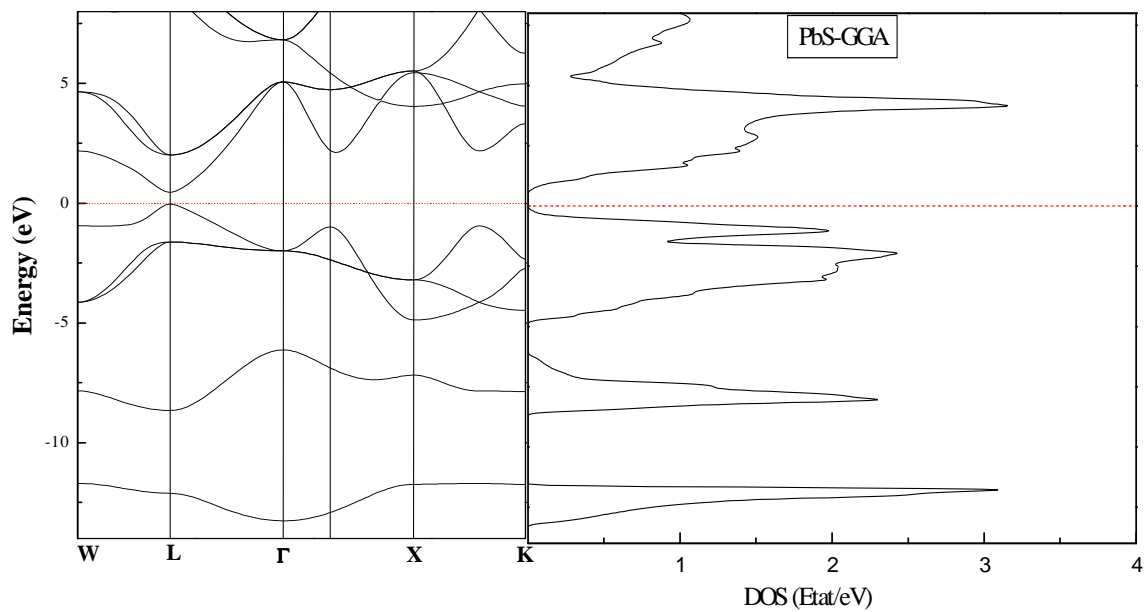


Figure IV.6 : Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbS en utilisant la GGA dans la phase NaCl

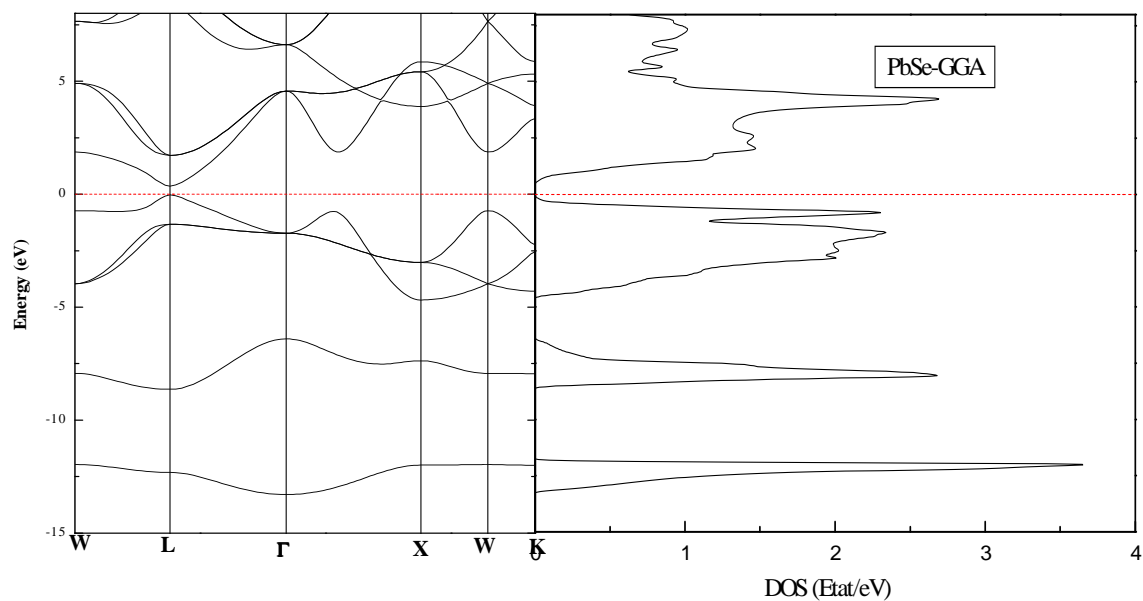


Figure IV.7 : Structure de bandes et densité d'états totale du composé PbSe en utilisant la GGA dans la phase NaCl.

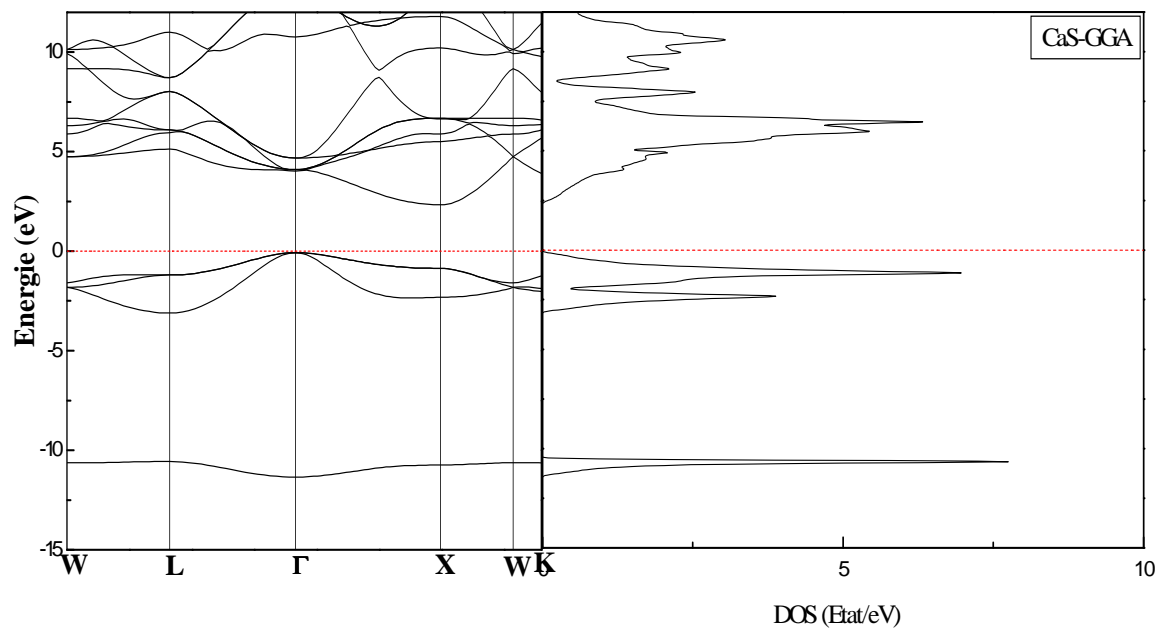


Figure IV.8 : Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaS en utilisant la GGA dans la phase NaCl

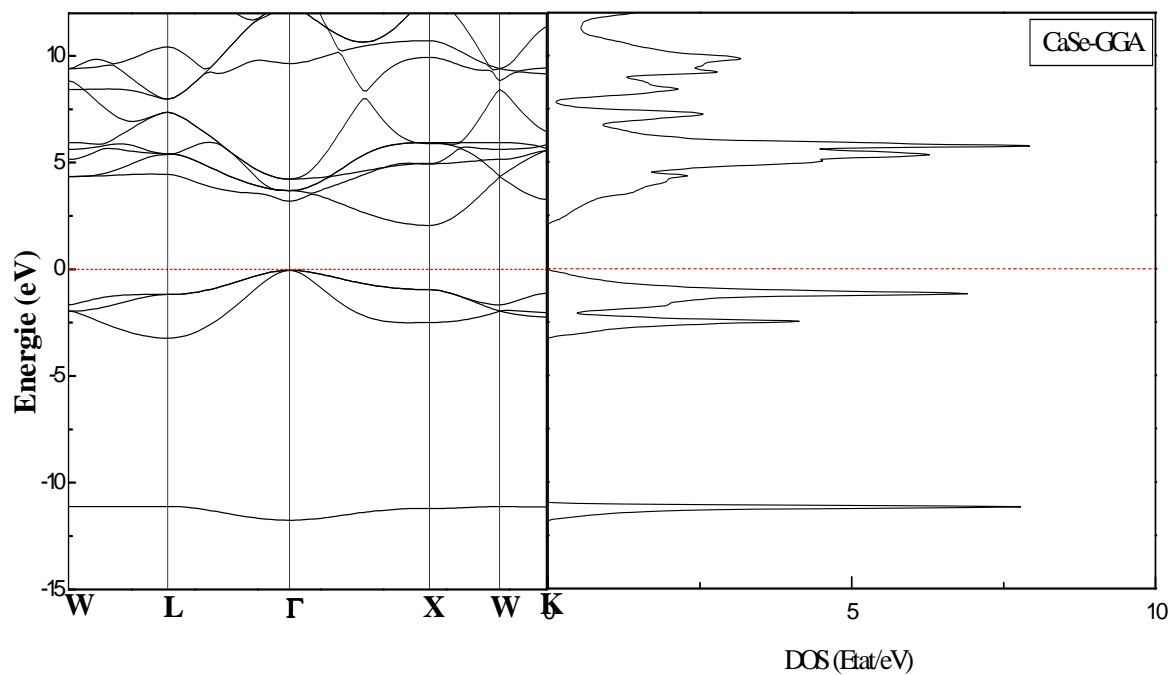


Figure IV.9 : Structure de bandes et densité d'états totale du composé CaSe en utilisant la GGA dans la phase NaCl.

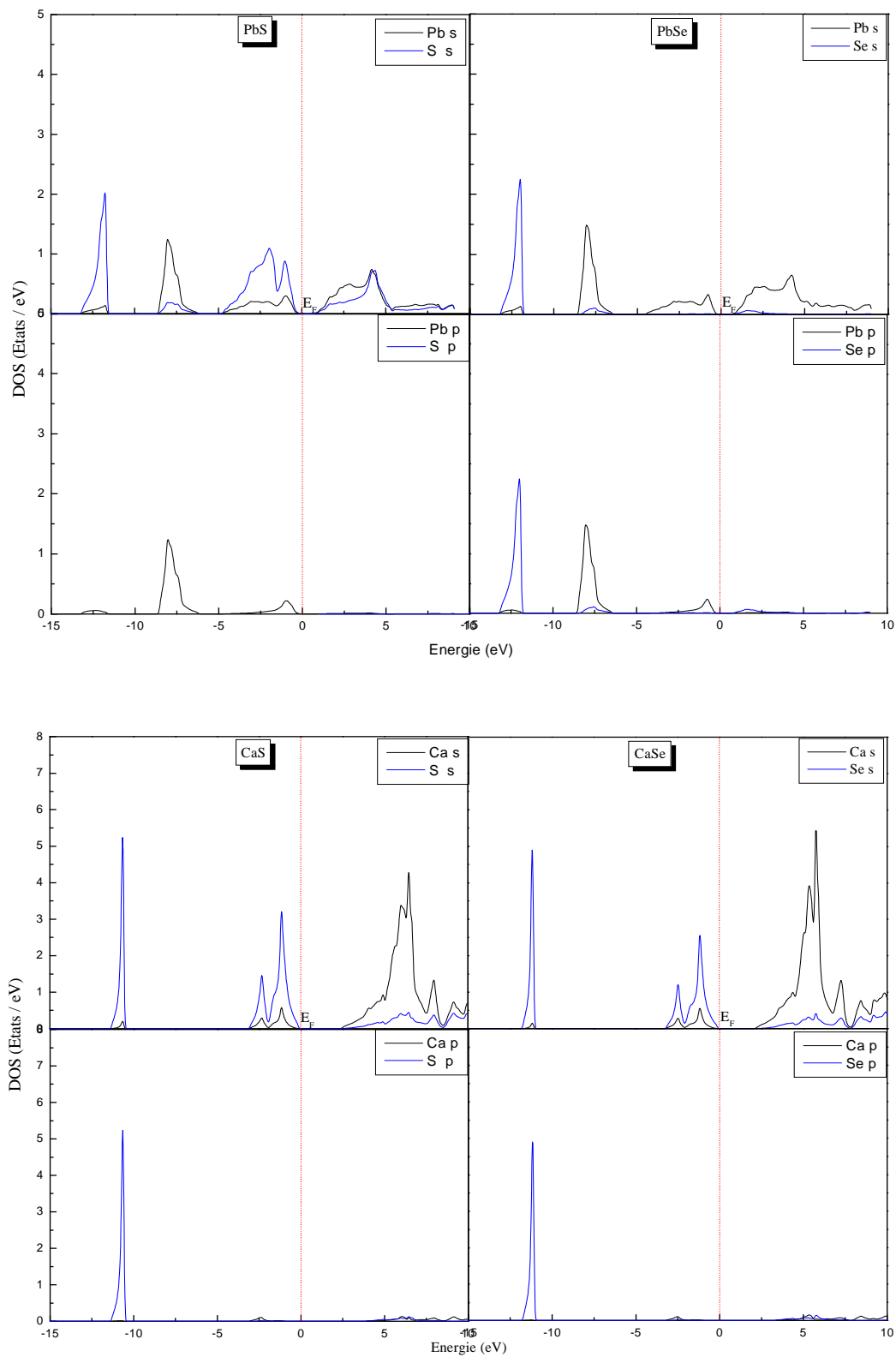


Figure IV.10 : Densité d'états partielles des composés PbS, PbSe, CaS et CaSe en utilisant La GGA.

IV.2.4. Propriétés optiques

Pour décrire le comportement des semi-conducteurs PbS, PbSe, CaS et CaSe soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

Cette dernière $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe qui s'écrit sous la forme [34-37] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.3})$$

Les quatre semi-conducteurs se cristallisent dans la structure NaCl et possèdent la symétrie cubique. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique.

On a :

$$\varepsilon^{xx}(\omega) = \varepsilon^{yy}(\omega) = \varepsilon^{zz}(\omega) = \varepsilon_2(\omega)$$

$\varepsilon^{xx}(\omega)$, $\varepsilon^{yy}(\omega)$ et $\varepsilon^{zz}(\omega)$: sont les éléments diagonaux de la matrice diélectrique $\varepsilon^{ij}(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ est donné par [38] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{nn'} \int |P_{nn'}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla \omega_{nn'}(k)} \quad (\text{IV.4})$$

$P_{nn'}(k)$: sont les éléments de la matrice dipolaire entre un état initial $|nk\rangle$ et l'état final $|n'k\rangle$, leurs énergies propres sont $E_n(k)$ et $E_{n'}(k)$ respectivement.

$$\omega_{nn'}(k) = E_n(k) - E_{n'}(k) \quad (\text{IV.5})$$

$S(k)$: Une surface équi-énergétique exprimée par :

$$S_k = \{K, \omega_{nn'}(k) = \omega\}$$

La partie réelle de la fonction $\varepsilon(\omega)$ peut être dérivée de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig [39-42] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\dot{\omega} \varepsilon_2(\dot{\omega})}{(\dot{\omega}^2 - \omega^2)} d\dot{\omega} \quad (\text{IV.6})$$

P : représente la valeur principale

La figure IV.11 montre la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ des semi-conducteurs PbS, PbSe, CaS et CaSe calculée en utilisant l'approximation GGA.

L'analyse de la courbe de $\varepsilon_2(\omega)$ montre que l'absorption commence aux énergies 0.41 et 0.54 eV pour les composés PbS et PbSe respectivement. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques directs ($L \rightarrow L$).

Le maximum de l'absorption est situé à 3.34 et 2.65 eV pour PbS et PbSe respectivement. Ces absorptions sont dues aux transitions ($W \rightarrow W$).

On peut également observer dans ces spectres l'existence d'un pic situé aux énergies 8.51 et 7.07 eV pour ces mêmes matériaux respectivement, il est attribué aux transitions ($X \rightarrow X$).

Concernant les composés CaS et CaSe, l'analyse du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ montre que le premier point optique critique de la fonction diélectrique se situe aux énergies 2.39 et 2.11 eV pour les deux composés respectivement, il représente le seuil des transitions optiques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, c'est le début de l'absorption. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques indirects ($\Gamma \rightarrow X$).

Nous constatons qu'à des énergies plus élevées, l'apparition d'épaulements, ils sont nettement visibles sur les spectres du composé CaSe et moins apparents sur le spectre de CaS. Ces structures sont situées aux énergies: 4.19 et 4.2 eV pour les composés CaSe et CaS respectivement. Elles sont dues aux transitions ($K \rightarrow K$).

Le pic principal qui reflète le maximum d'absorption est situé à 5.87 et 5.53 eV pour les composés CaS et CaSe respectivement. Par identification avec la structure de bande, on constate que ces pics sont à l'origine des transitions ($L \rightarrow L$).

Les figures (IV.12 et IV.13) montrent la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ calculées par GGA pour les binaires PbS, PbSe, CaS et CaSe.

D'après la figure IV.12 obtenues nous constatons que les spectres optiques représentés sont similaires avec de petites différences dans les détails. (la position et la hauteur des pics). La première structure est un pic d'intensité élevé autour de 2.21 eV pour PbS et 2.00 eV pour PbSe. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 3.16 eV pour PbS et 2.71 eV pour PbSe. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par une lente progression vers zéro aux environs de 9 eV pour PbS, 7 eV et pour PbSe est observé. Ces points sont les gaps $W \rightarrow W$ qui représentent la transition optique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. Cela est connu sous le nom le seuil d'absorption fondamental.

La figure IV.13 montre la variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS et CaSe. Globalement, nous remarquons une ressemblance notable pour les deux spectres relatifs à ces matériaux. Nous remarquons que pour ces deux matériaux, l'intensité maximale de ϵ_1 coïncide avec la transition au point Γ (la transition interbande $\Gamma \rightarrow \Gamma$) et qui correspond aux énergies 3.56 eV (CaS) et 3.39 eV (CaSe), suivi d'une diminution assez raide entre 4 et 7 eV pour CaS et 5 et 6 eV pour CaSe, après ϵ_1 devient négatif. Après avoir atteint un minimum elle croit vers zéro; un deuxième minimum est atteint à des énergies 27.18 eV (CaS) et 26.94 eV (CaSe), puis une lente remontée vers zéro pour les énergies élevées est observée. On peut constater que ces valeurs diminuent avec l'augmentation du nombre atomique de l'atome chalcogène S et Se.

A partir de ces courbes, nous observons que la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux points d'énergie 7.49 eV et 6.55 eV pour CaS et CaSe respectivement. Il faut noter que la grandeur ϵ_1 reflète la dispersion et que son passage à la valeur zéro signifie l'inexistence de la diffusion.

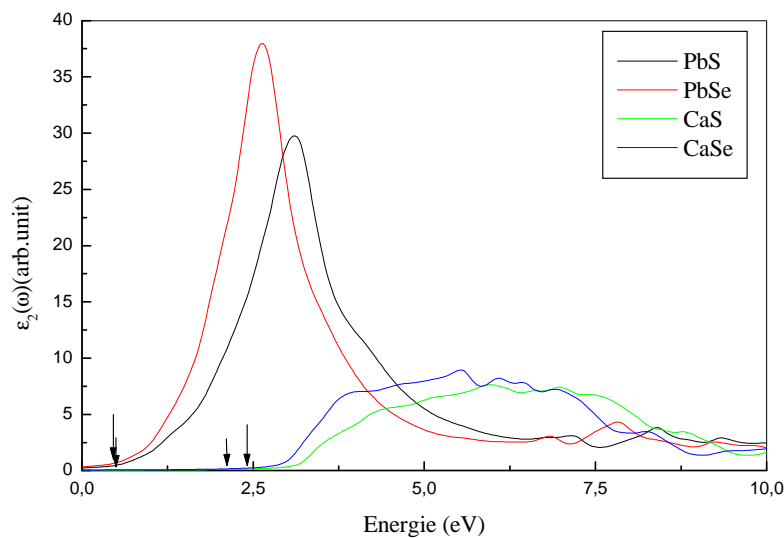


Figure IV.11 : Partie imaginaire des composés PbS, PbSe, CaS et CaSe.

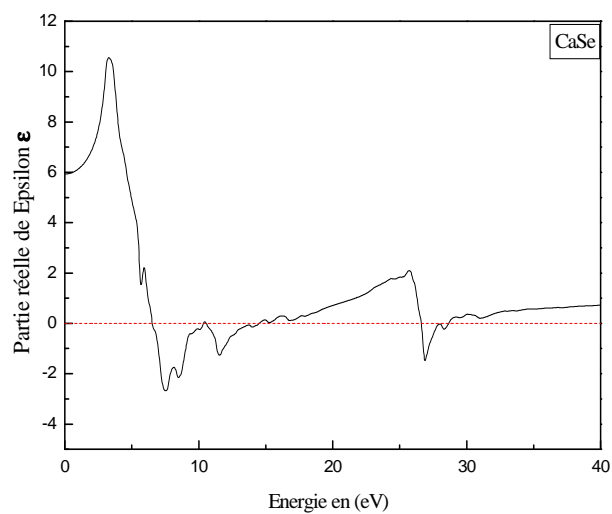
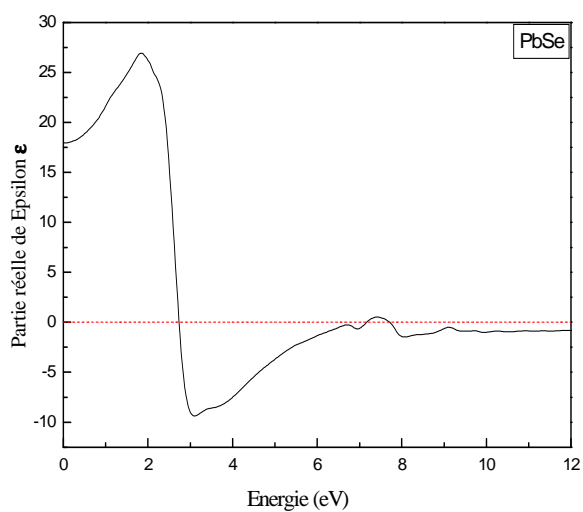
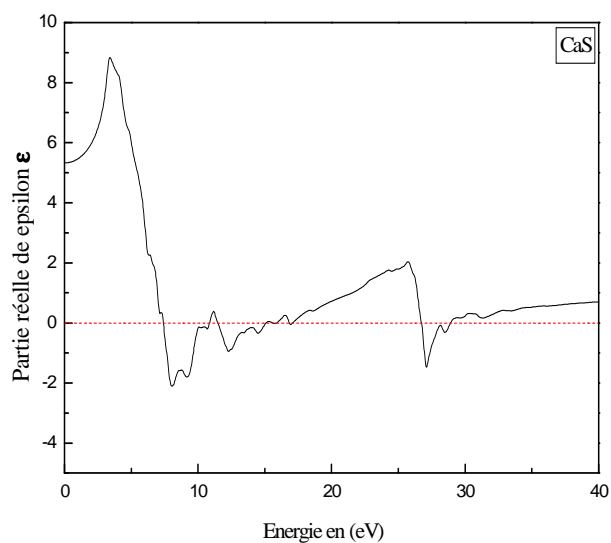
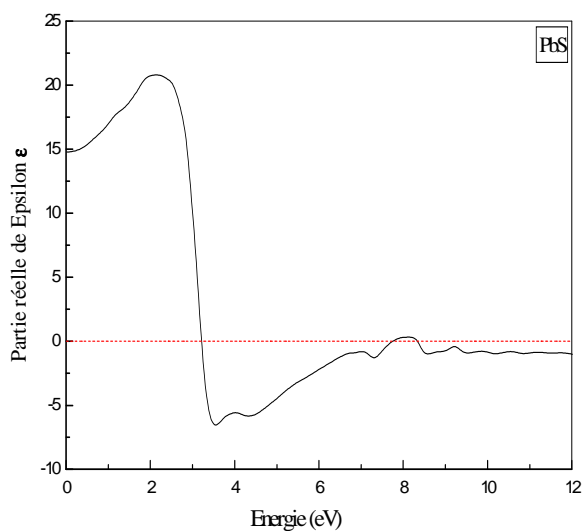


Figure IV.12 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés PbS et PbSe.

Figure IV.13 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés CaS et CaSe.

IV.3. Les alliages ternaires

Pour étudier les alliages ternaires, nous avons effectué les calculs avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires ($R_{MT}K_{max}$, l_{max} , R_{MT}), à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin où celui-ci a été pris égal à 125. La contribution d'échange et de corrélation est décrite par la GGA pour le calcul des propriétés structurales et optiques, par contre pour les propriétés électroniques, en plus de la GGA, l'EVGGA a été également utilisée. Ces alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes. Ces alliages ont été étudiés dans la structure NaCl. Dans ce cas, les positions atomiques de l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS$ pour les concentrations x égales à 0.25, 0.5 et 0.75 sont données dans le Tableau IV.4

x	atome	Position atomique
0.25	S	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)
	Pb	(1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2)
	Ca	(1/2 1/2 1/2)
0.5	S	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)
	Pb	(1/2 0 0), (0 1/2 0)
	Ca	(1/2 1/2 1/2), (0 0 1/2)
0.75	S	(0 0 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/2 1/2 0)
	Pb	(1/2 1/2 1/2)
	Ca	(1/2 0 0), (0 1/2 0), (0 0 1/2)

Tableau IV.4: Positions atomiques pour l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS$.

IV.3.1. Propriétés structurales

L'étude de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_{1-y}Se_y$ nécessite en premier lieu l'étude des quatre composés binaires: PbS, PbSe, CaS et CaSe, (étude réalisée précédemment). Comme deuxième étape dans ce travail, nous abordons les propriétés des alliages ternaires, à savoir $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} et CaS_ySe_{1-y} . Ainsi, comme point de départ, nous avons calculé les propriétés structurales des composés binaires dans la structure NaCl en utilisant l'approximation GGA. Ensuite nous avons calculé les paramètres structuraux pour les alliages ternaires considérés à des concentrations x allant de 0 à 1. Les courbes donnant les énergies totales calculées en fonction du volume sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [8]. Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau à l'équilibre a (Å) et le module de compressibilité B (GPa) sont illustrées dans le tableau IV.5 et comparées avec d'autres

résultats théoriques. Une parfaite concordance a été observée La figure IV.14 montre la variation des paramètres cristallins calculés a différentes compositions x et y des alliages ternaires $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} , les courbes varient presque linéairement avec les concentrations montrant ainsi une concordance entre les calculs DFT et la loi de Végard [43] (variation linéaire du paramètre du réseau avec la composition x), cette loi n'est qu'une loi approchée et l'on peut en observer soit des déviations positives soit des déviations négatives par rapport à la linéarité. En effet pour un alliage $A_xB_{1-x}C$, le paramètre du réseau s'écrit :

$$a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (IV.7)$$

où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et BC respectivement.

Pour les alliages $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} , nous constatons une faible déviation par rapport à la loi de Végard avec des paramètres de « bowing » (écart à la linéarité) égales à -0,066, -0,061, -0,028 et -0,024Å, respectivement. Ce comportement est expliqué par le faible écart entre les paramètres du réseau des composés binaires parents constituant l'alliage.

La figure IV.15 montre la variation du module de compressibilité en fonction de la composition x. Cette variation est comparée à celle obtenue en utilisant la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD, Linear Concentration Dependence).

Une déviation négative du module de compressibilité pour les alliages $Pb_{1-x}Ca_xS$ et CaS_ySe_{1-y} égale à -1,21 et -2,05 GPa respectivement a été observée, par contre pour les alliages $Pb_{1-x}Ca_xSe$ et PbS_ySe_{1-y} , la déviation est positive et égale à 0,48 et 6,05 GPa respectivement.

Ces déviations sont attribuées aux différences entre les valeurs des modules de compressibilité des composés binaires PbS, PbSe, CaS et CaSe.

		a (Å)			B (GPa)		
		Nos Calculs	Autres calculs	Exp.	Nos Calculs	Autres calculs	Exp.
x	y	GGA	GGA		GGA	GGA	
0	0.25	PbS _{0.25} Se _{0.75}	6.174	6.174[10]	47.477	48.2[10]	
0	0.5	PbS _{0.5} Se _{0.5}	6.125	6.122[10]	48.405	49.7[10]	
0	0.75	PbS _{0.75} Se _{0.25}	6.071	6.069[10]	49.762	50.8[10]	
0.25	0	Pb _{0.75} Ca _{0.25} Se	6.169	6.166[49]	47.64	49.12[49]	
0.25	1	Pb _{0.75} Ca _{0.25} S	5.948	5.946[49]	53.3	52.82[49]	
0.5	0	Pb _{0.5} Ca _{0.5} Se	6.109	6.105[49]	47.54	48.59[49]	
0.5	1	Pb _{0.5} Ca _{0.5} S	5.882	5.880[49]	54.33	54.33[49]	
0.75	0	Pb _{0.25} Ca _{0.75} Se	6.041	6.030[49]	47.46	48.05[49]	
0.75	1	Pb _{0.25} Ca _{0.75} S	5.808	5.807[49]	55.30	55.84[49]	
1	0.25	CaS _{0.25} Se _{0.75}	5.906	5.906[50]	49.588	49.91[50]	
1	0.5	CaS _{0.5} Se _{0.5}	5.847	5.847[50]	52.512	52.499[50]	
1	0.75	CaS _{0.75} Se _{0.25}	5.787	5.787[50]	54.628	55.176[50]	

Tableau IV.5 : Paramètre du réseau a en (Å) et module de compressibilité B en (GPa) pour les alliages ternaires à différentes concentrations comparés à d'autres résultats théoriques.

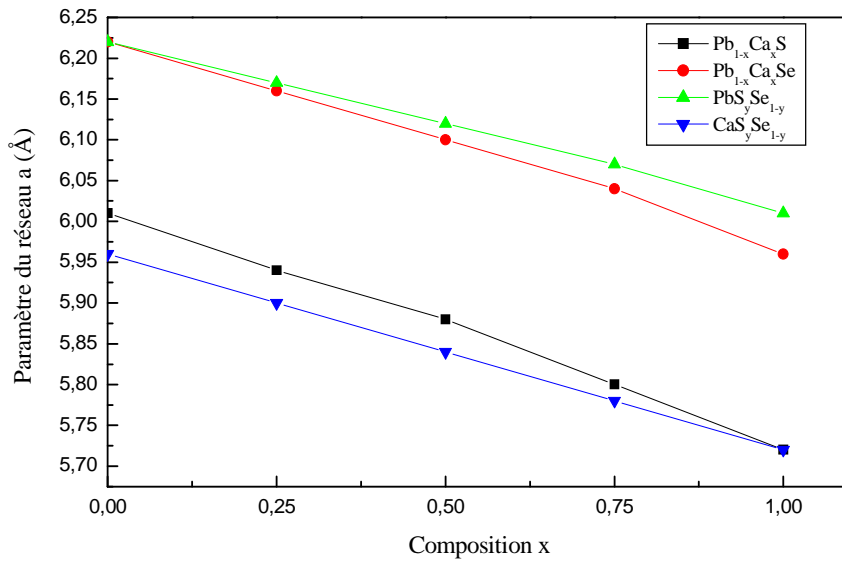


Figure IV.14: Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration pour $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} .

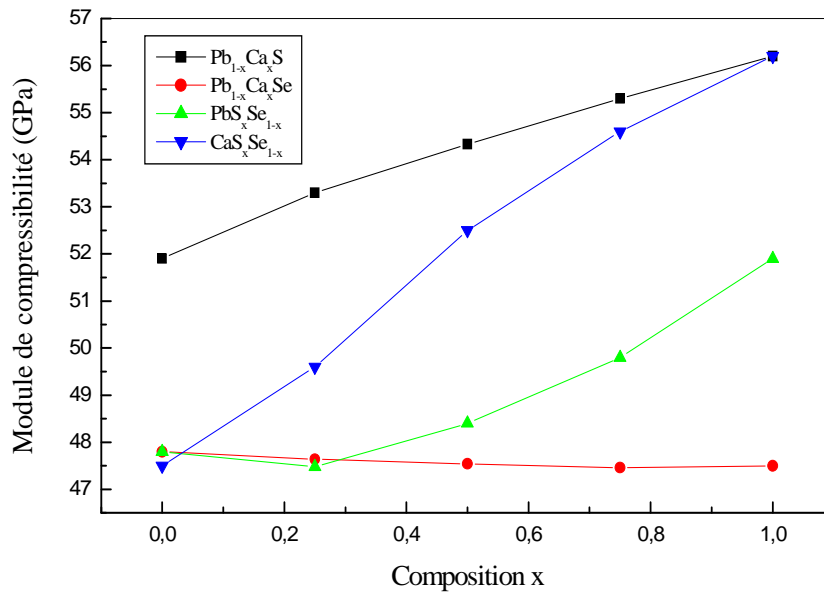


Figure IV.15: Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration pour $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} .

IV.3.2. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques des alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$, $\text{PbS}_y\text{Se}_{1-y}$, et $\text{CaS}_y\text{Se}_{1-y}$ est restreinte à l'analyse de la structure de bandes pour différentes concentrations x et y . Ces structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés précédemment. Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques à différentes concentrations sont rassemblés dans le tableau IV.6. En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, nous constatons que les valeurs des gaps calculés par notre méthode concordent bien avec les autres travaux publiés. A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant ces alliages n'est disponible dans la littérature. La variation du gap énergétique en fonction des compositions x et y des alliages étudiés est montrée sur la figure IV.16. Le gap énergétique varie d'une manière non linéaire en fonction de la concentration, fournissant ainsi un facteur de désordre ou "bowing" que nous calculons en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique.

En effet, il est habituel de décrire le gap d'énergie E_g d'un alliage $A_xB_{1-x}C$ en termes de gaps des composés binaires E_{AC} et E_{BC} par la formule semi-empirique:

$$E_g = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} - x(1-x)b_E \quad (\text{IV.8})$$

où le terme b_E est le facteur de "bowing"

Les valeurs obtenues pour ce facteur par la GGA et l'EVGGA pour les alliages $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$,

		E_g (eV)				
		Nos Calculs		Autres calculs		
x	Y	GGA	EVGGA	GGA	EVGGA	
0	0.25	$\text{PbS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	0.331	1.008	0.365[10]	
0	0.5	$\text{PbS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	0.376	1.079	0.400[10]	
0	0.75	$\text{PbS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	0.427	1.143	0.428[10]	
0.25	0	$\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Se}$	0.451	1.096	0.440[49]	1.092[49]
0.25	1	$\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{S}$	0.469	1.243	0.458[49]	1.216[49]
0.5	0	$\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Se}$	0.754	1.316	0.739[49]	1.312[49]
0.5	1	$\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S}$	0.775	1.474	0.764[49]	1.441[49]
0.75	0	$\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{Se}$	1.175	1.599	1.162[49]	1.598[49]
0.75	1	$\text{Pb}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{S}$	1.206	1.772	1.195[49]	1.883[49]
1	0.25	$\text{CaS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	2.169	2.893	2.171[50]	2.906[50]
1	0.5	$\text{CaS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	2.231	2.968	2.235[50]	2.977[50]
1	0.75	$\text{CaS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	2.321	3.079	2.321[50]	3.089[50]

Tableau IV. 6: Valeurs expérimentales et théoriques de différents niveaux énergétiques (Gap direct) des alliages ternaires.

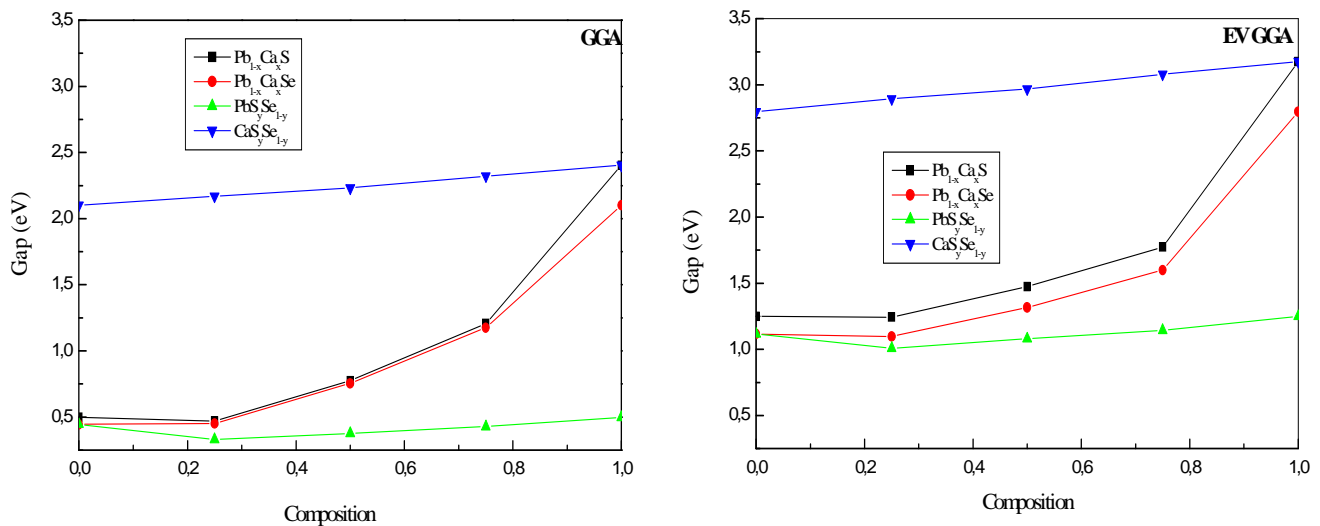


Figure IV.16 : Variation des gaps énergétiques des alliages ternaires $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Se}$, $\text{Pb}_y\text{Se}_{1-y}$, et $\text{Ca}_y\text{Se}_{1-y}$ en fonction de la concentration x en utilisant la GGA et l'EVGGA.

$Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} sont égales à 2,943 (2,972 [44]), 2,234 (2,256 [44]), 0,427, 0,062 (0,066 [45]) eV et 3,296 (3,214 [44]), 2,853 (2,827 [44]), 0,480, 0,038 (0,037 [45]) eV respectivement. Au vu de ces résultats, nous remarquons clairement que nos paramètres calculés pour les alliages ternaires sont très proches des autres valeurs théoriques présentés entre parenthèses.

IV.4. L'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$

Un alliage quaternaire est un alliage qui fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stoechiométriques x et y , dans notre cas l'étude est réalisée pour le quaternaire semi-conducteur $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$. Ce dernier est utilisé comme couche de revêtement et également pour la préparation des films de couches minces [46]. Ce matériau peut également servir à la préparation des lasers hétéro-structurés [47]. Cet intérêt est dû au fait que ce dernier se laisse facilement croître sur des substrats de composés binaires. D'une manière générale, un quaternaire donné comporte un vaste espace bidimensionnel de compositions $[x, y]$.

Pour calculer le paramètre cristallin et le gap énergétique de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$, nous avons adopté des super cellules cubiques de 64 atomes, où la configuration choisie est celle minimisant l'énergie totale.

IV.4.1. Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales des alliages quaternaires $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ a été effectué en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Un calcul auto cohérent (self-consistent) de l'énergie totale a été effectué pour différents volumes autour de l'équilibre.

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau à l'équilibre $a(\text{Å})$ et le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ sont illustrés dans le tableau IV.7. Nous nous sommes contenté de présenter nos résultats en raison de l'absence de données théoriques et expérimentales relatives à ce quaternaire.

		a (Å)			B (GPa)		
		Nos Calculs	Autres calculs	Exp	Nos Calculs	Autres calculs	Exp
x	y	GGA			GGA		
0.25	0.25	Pb _{0.75} Ca _{0.25} S _{0.25} Se _{0.75}	6.119		47.808		
0.25	0.5	Pb _{0.75} Ca _{0.25} S _{0.5} Se _{0.5}	6.062		49.294		
0.25	0.75	Pb _{0.75} Ca _{0.25} S _{0.75} Se _{0.25}	6.005		49.991		
0.5	0.25	Pb _{0.5} Ca _{0.5} S _{0.25} Se _{0.75}	6.056		48.883		
0.5	0.5	Pb _{0.5} Ca _{0.5} S _{0.5} Se _{0.5}	5.997		48.826		
0.5	0.75	Pb _{0.5} Ca _{0.5} S _{0.75} Se _{0.25}	5.937		52.646		
0.75	0.25	Pb _{0.25} Ca _{0.75} S _{0.25} Se _{0.75}	5.985		48.386		
0.75	0.5	Pb _{0.25} Ca _{0.75} S _{0.5} Se _{0.5}	5.927		51.513		
0.75	0.75	Pb _{0.25} Ca _{0.75} S _{0.75} Se _{0.25}	5.870		55.990		

Tableau IV.7 : Paramètre du réseau a en (Å), le module de compressibilité B en (GPa) pour le quaternaire Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}

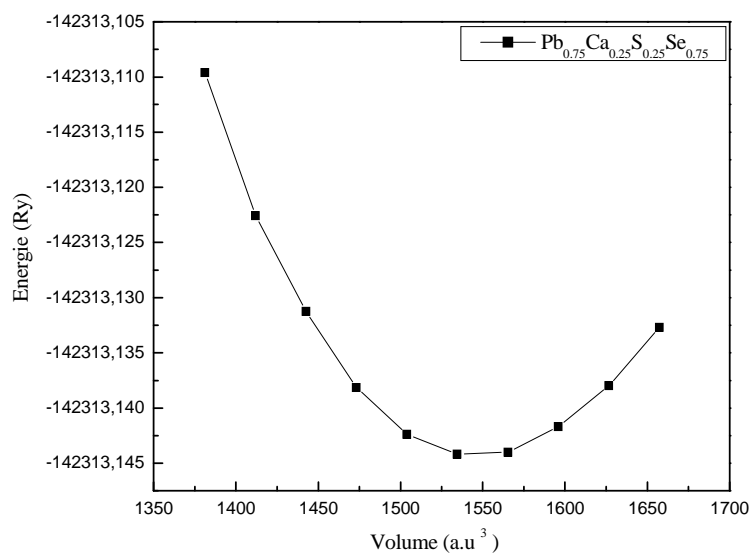


Figure IV.17: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.25$, $y=0.25$.

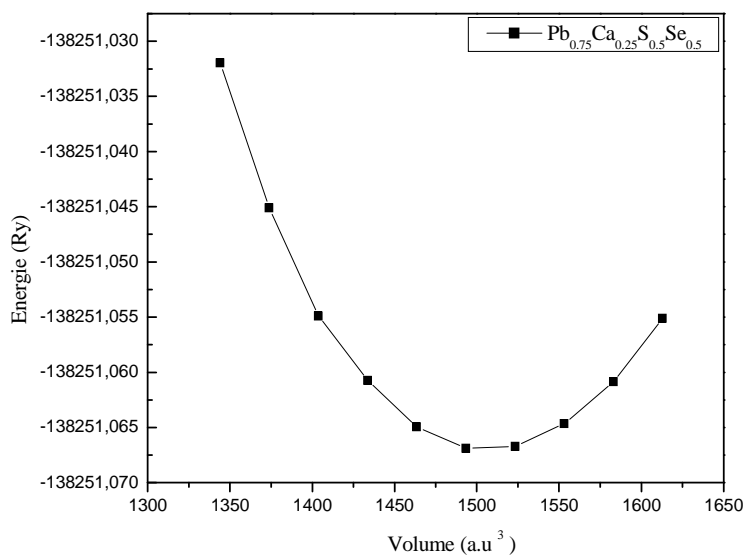


Figure IV.18: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.25$, $y=0.5$.

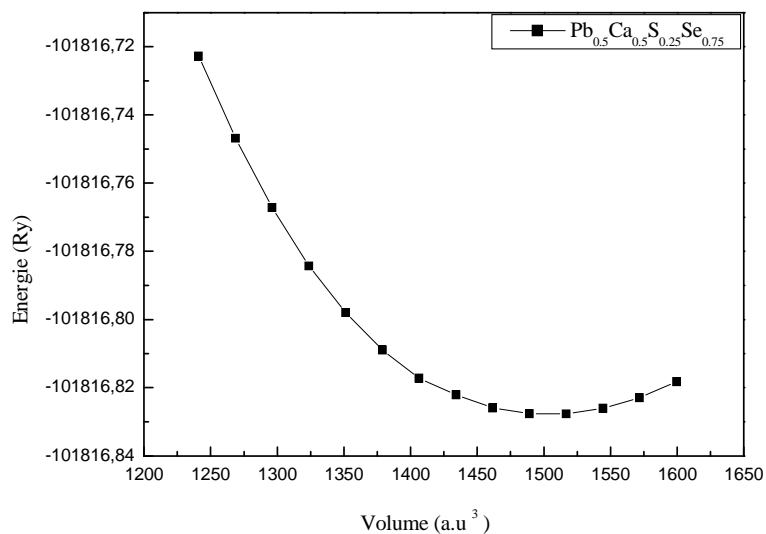


Figure IV.19: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.5$, $y=0.25$.

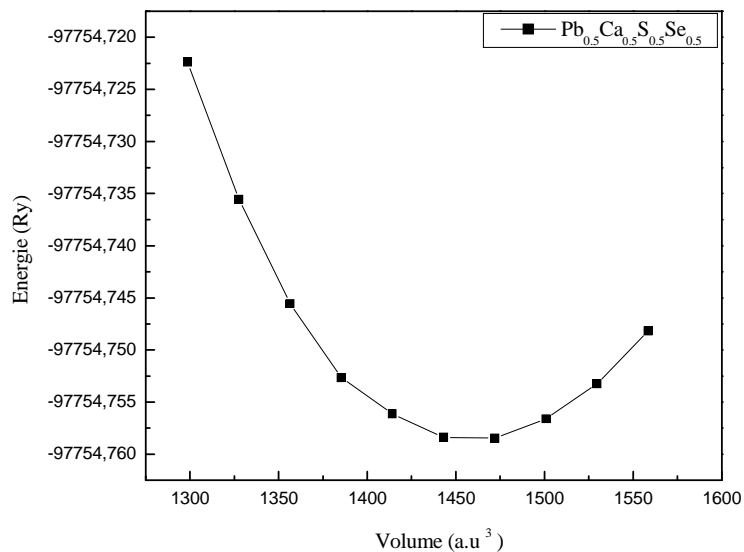


Figure IV.20 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.5$, $y=0.5$.

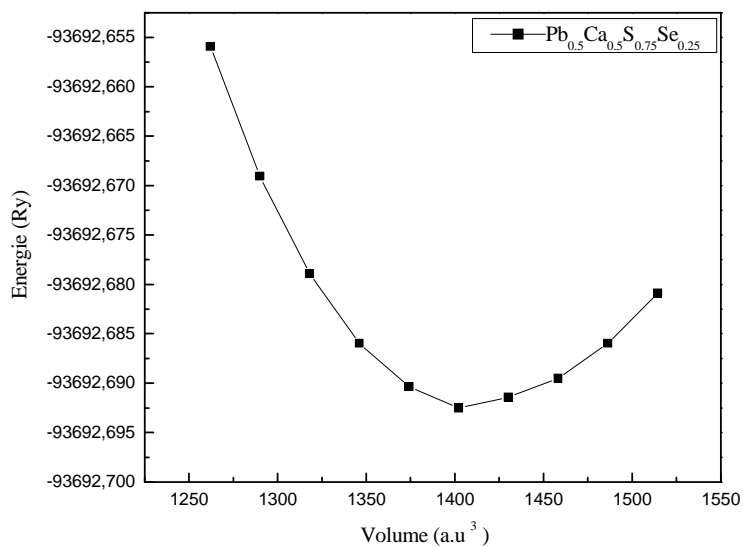


Figure IV.21 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.5$, $y=0.75$.

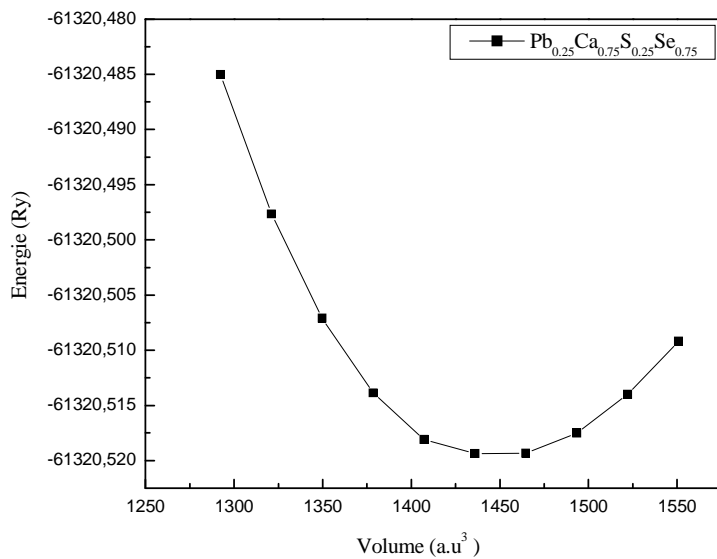


Figure IV.22 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.75$, $y=0.25$.

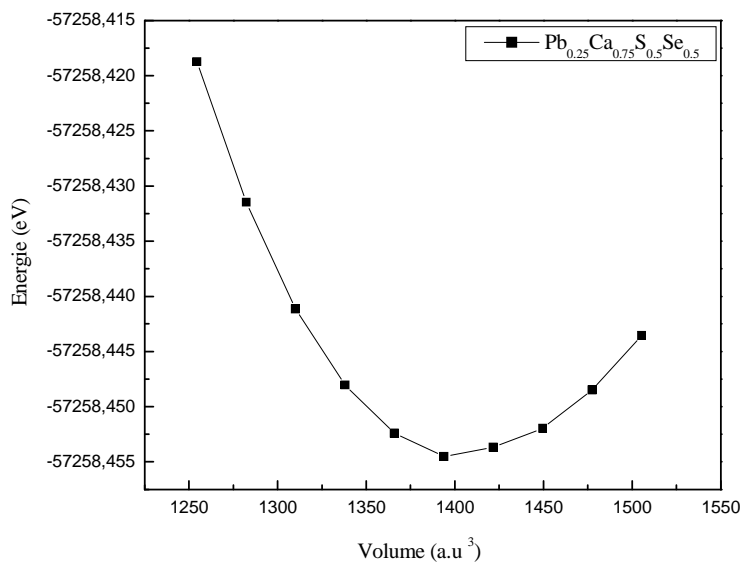


Figure IV.23 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.75$, $y=0.5$.

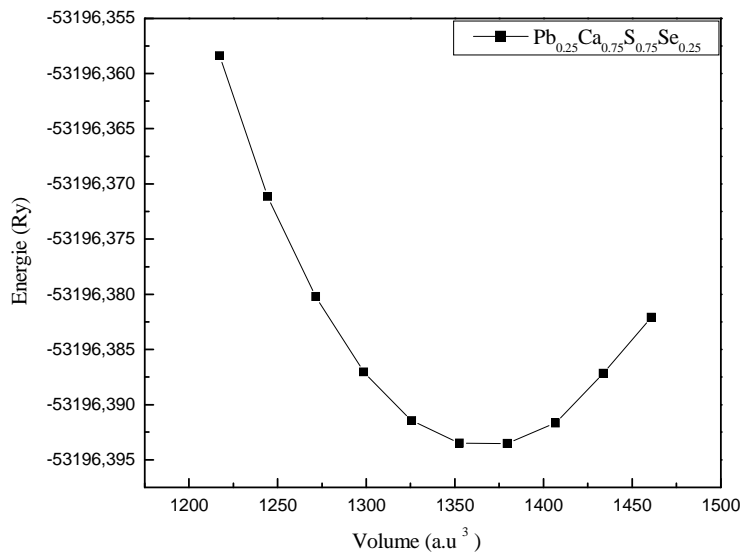


Figure IV.24 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé PbCaSSe pour les concentrations $x=0.75$, $y=0.75$.

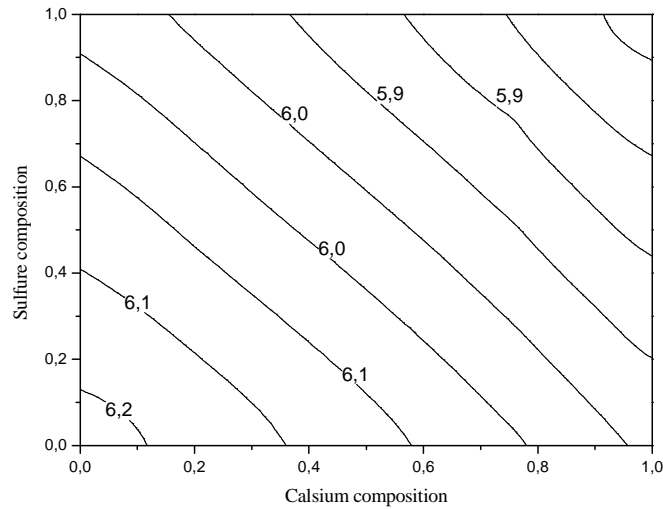


Figure IV.25 : Contour des paramètres du réseau en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$.

La figure IV.25 représente le contour des paramètres du réseau de l'alliage quaternaire étudié dépendant des compositions x et y , nous observons une variation non linéaire induisant la présence de facteurs de désordre ou "bowings". Ce genre de représentation est très utile car il nous permet de choisir le paramètre désiré en variant les concentrations x et y .

Dans ce travail, nous avons également déterminé l'énergie de formation E_F de l'alliage quaternaire considéré et qui est donné à différentes concentrations par l'expression suivante:

$$E_F(x, y) = E_{tot} - xyE_{CaS} - (1-x)yE_{PbS} - x(1-y)E_{CaSe} - (1-x)(1-y)E_{PbSe} \quad (IV.9)$$

où E_{CaS} , E_{PbS} , E_{CaSe} et E_{PbSe} sont les énergies totales des composés binaires et E_{tot} est l'énergie totale de l'alliage quaternaire. La figure IV.26 montre le contour de cette énergie en fonction de x et y . Nous voyons clairement que l'énergie minimale est observée dans les coins, donc la partie foncée est la plus stable de l'alliage correspondant. Nous notons que l'alliage est moins stable aux concentrations à proximité de 55% de Ca et 60% de S.

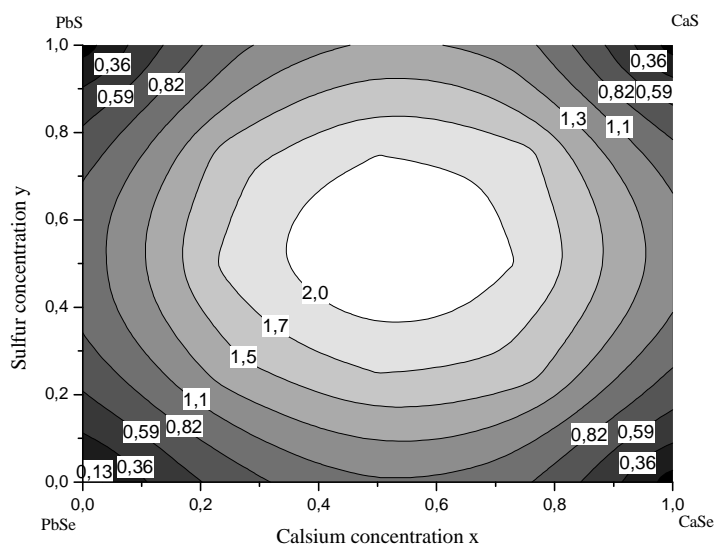


Figure IV.26 : Contour de l'énergie de formation (mRyd / cellule) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$.

IV.4.2. Propriétés électroniques

L'intérêt principal de l'étude des gaps énergétiques des alliages quaternaires est en raison de leur utilisation dans les dispositifs optoélectroniques. Pour étudier la variation des gaps nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle d'Engel et Vosko (EVGGA).

La représentation tridimensionnelle 3D du gap d'énergie direct et la représentation du contour de ce dernier, en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ sont illustrées sur les [figures IV.27 (a) représentation tridimensionnelle (b) représentation du contour]. La variation du gap énergétique du quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ est presque parabolique (c.-à-d., l'effet de bowing). Tandis que la représentation 3D montre clairement comment le gap augmente par rapport aux compositions x et y , la représentation du contour fournit une manière commode de lire les valeurs numériques sur la courbe. Le gap énergétique augmente avec l'augmentation de x et de y . Les gaps obtenus s'approchent des gaps des constituants binaires.

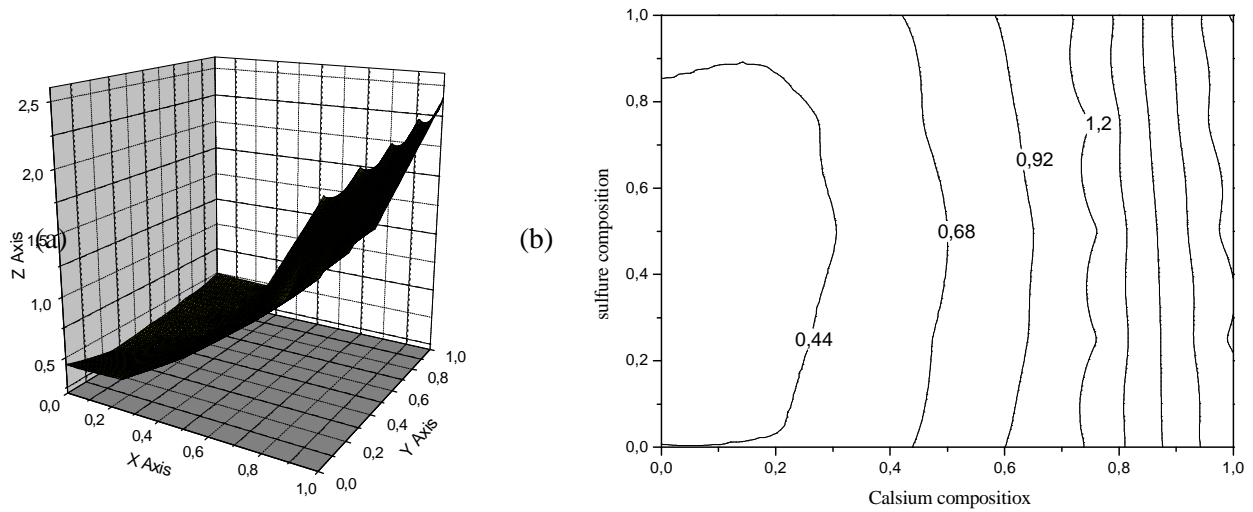


Figure IV.27 : Représentation des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$. (a) représentation tridimensionnelle (b) représentation du contour.

IV.4.3. Etude de l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ adapté aux substrats binaires PbS et SrS

Dans le présent travail, nous avons utilisé les relations entre les compositions x et y pour étudier l'alliage quaternaire $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ adapté aux composés binaires PbS et SrS pris comme substrats semi-conducteurs. La croissance des alliages quaternaires sur des substrats dépend également des coefficients stœchiométriques x et y . Le gap d'un alliage quaternaire peut largement varier en maintenant l'accord de maille d'un cristal semiconducteur utilisé comme substrat. En effet x et y sont reliés l'un à l'autre par une relation bien définie suivant le type de substrat utilisé. La constante du réseau $a(x, y)$ de l'alliage quaternaire est déterminé en utilisant la règle de Végard:

$$a(x, y) = xy a_{CaS} + (1-x)y a_{PbS} + (1-y)x a_{CaSe} + (1-x)(1-y) a_{PbSe} \quad (IV.10)$$

où a_{CaS} , a_{PbS} , a_{CaSe} et a_{PbSe} sont les constantes de réseau des composés binaires.

En mettant à égalité le paramètre du réseau $a(x, y)$ de l'alliage quaternaire avec celui des substrats PbS et SrS, les concentrations correspondantes x et y du quaternaire adapté aux substrats PbS et SrS sont données comme suit :

Pour un substrat PbS :

$$y = \frac{0.213 - 0.261x}{0.213 + 0.030x} \quad 0 \leq x \leq 1$$

Pour un substrat SrS :

$$y = \frac{0.159 - 0.261x}{0.213 + 0.030x} \quad 0 \leq x \leq 1$$

La constante de maille pour SrS est prise égale à 6.024 Å.

A partir de ces relations, Nous avons considéré trois couples de concentrations différentes pour chaque substrat.

Pour le substrat de PbS (x, y) :

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{21}{32}\right), \left(\frac{10}{32}, \frac{19}{32}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{8}\right)$$

Pour le substrat de SrS (x, y) :

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{7}{16}\right), \left(\frac{10}{32}, \frac{11}{32}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{8}\right)$$

IV.4.4. Effet du substrat sur les structures de bandes

Les figures VI. (28-33) montrent les structures de bandes des alliages $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{S}_{0.656}\text{Se}_{0.344}/\text{PbS}$, $\text{Pb}_{0.6875}\text{Ca}_{0.3125}\text{S}_{0.593}\text{Se}_{0.407}/\text{PbS}$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S}_{0.375}\text{Se}_{0.625}/\text{PbS}$, $\text{Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{S}_{0.437}\text{Se}_{0.563}/\text{SrS}$, $\text{Pb}_{0.6875}\text{Ca}_{0.3125}\text{S}_{0.343}\text{Se}_{0.657}/\text{SrS}$ et $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{S}_{0.125}\text{Se}_{0.875}/\text{SrS}$. Au vu de ces courbes, nous constatons l'effet de substrat sur les structures de bandes. En se référant au Tableau IV.8 nous remarquons que les gaps énergétiques pour les deux substrats PbS et SrS pour les différentes concentrations x et y sont presque similaires. La figure IV.34 montre la variation des gaps énergétiques de l'alliage $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ en fonction de la concentration x en utilisant les approximations GGA et EVGGA pour les deux substrats PbS et SrS. Le gap varie d'une manière presque linéaire, le facteur de « bowing » calculé est relativement faible, il est obtenu en ajustant les courbes obtenues à une fonction quadratique. Les résultats obtenus obéissent aux variations suivantes :

Pour l'alliage $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}/\text{PbS}$:

$$\begin{cases} E_g^{GGA} = -0.003 + 1.4x - 0.298x^2 \\ E_g^{EVGGA} = 0.755 + 0.952x - 0.384x^2 \end{cases} \quad (\text{IV.11})$$

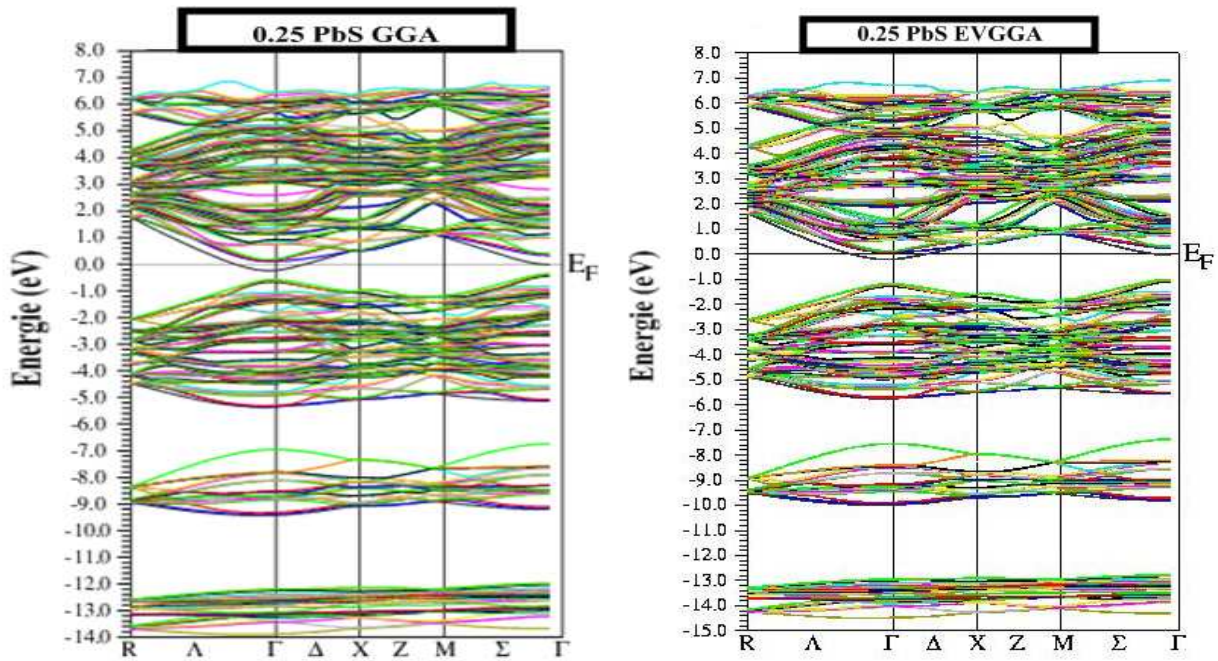


Figure IV.28 : Structure de bandes de l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}/\text{PbS}$ utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations $(x=0.25, y=0.656)$.

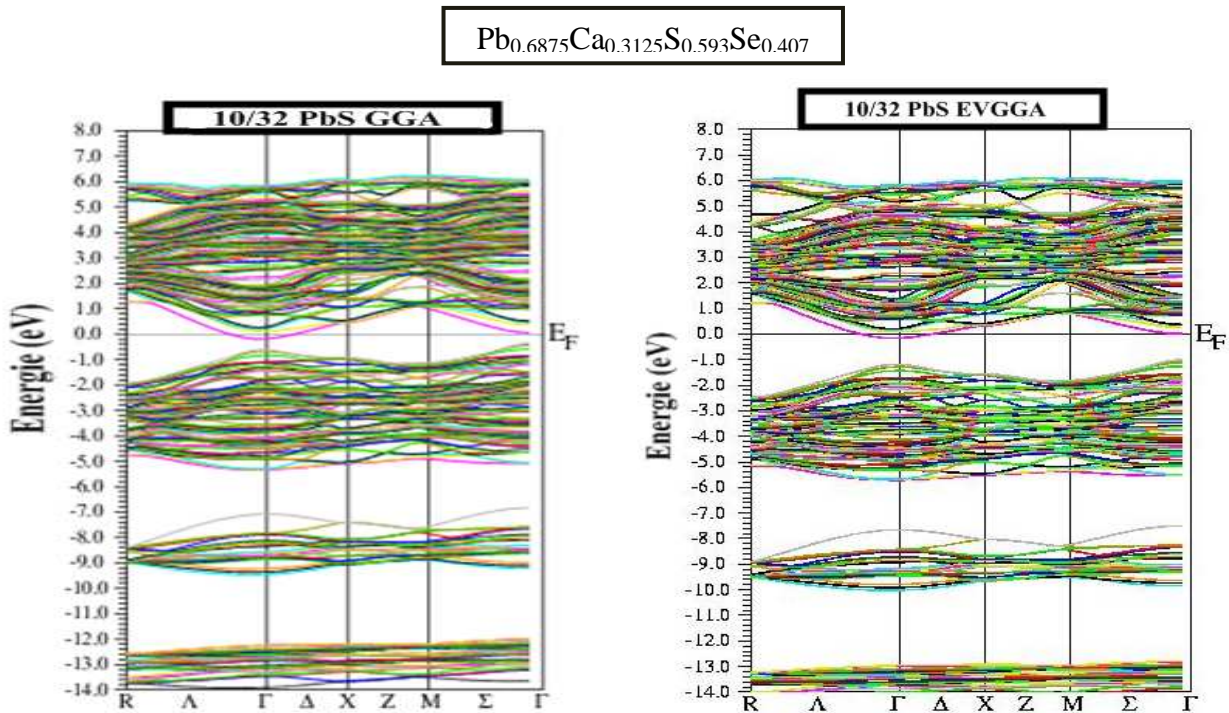


Figure IV.29 : Structure de bandes de l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}/\text{PbS}$ utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations $(x=10/32, y=0.593)$.

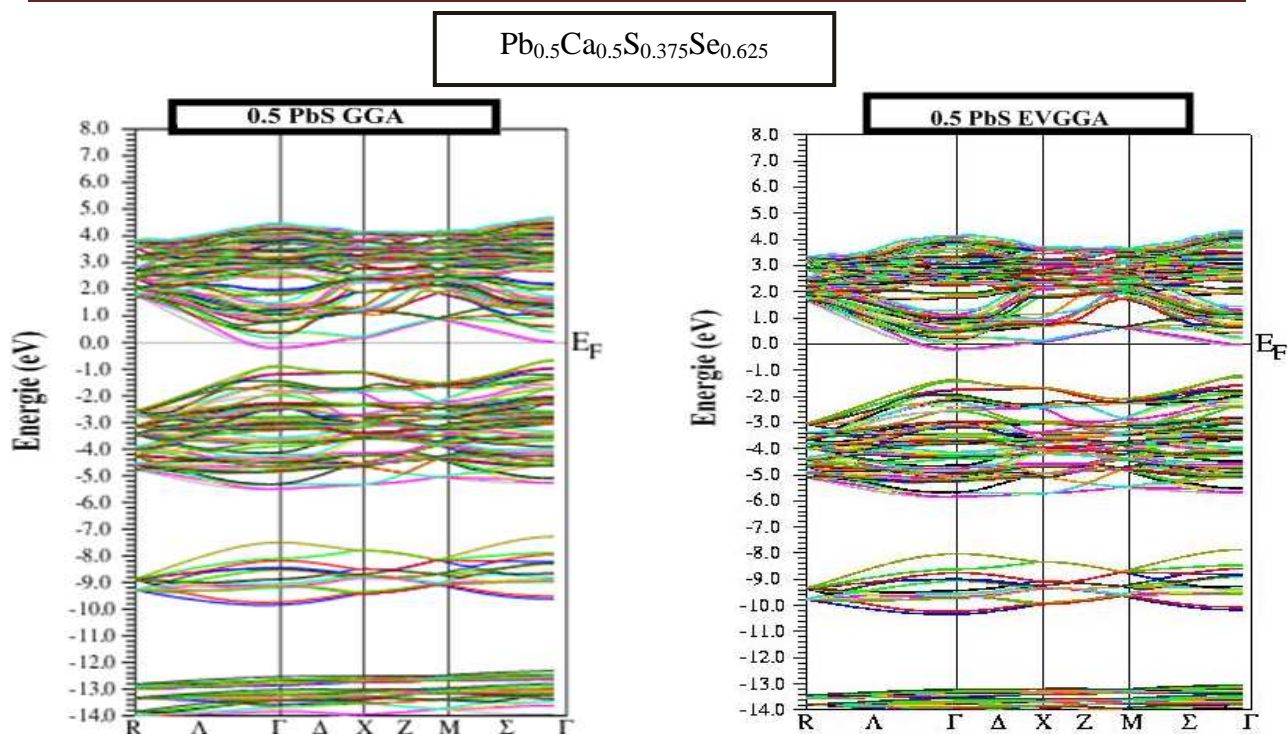


Figure VI.30 : Structure de bandes de l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ /PbS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=0.5$, $y=0.375$).

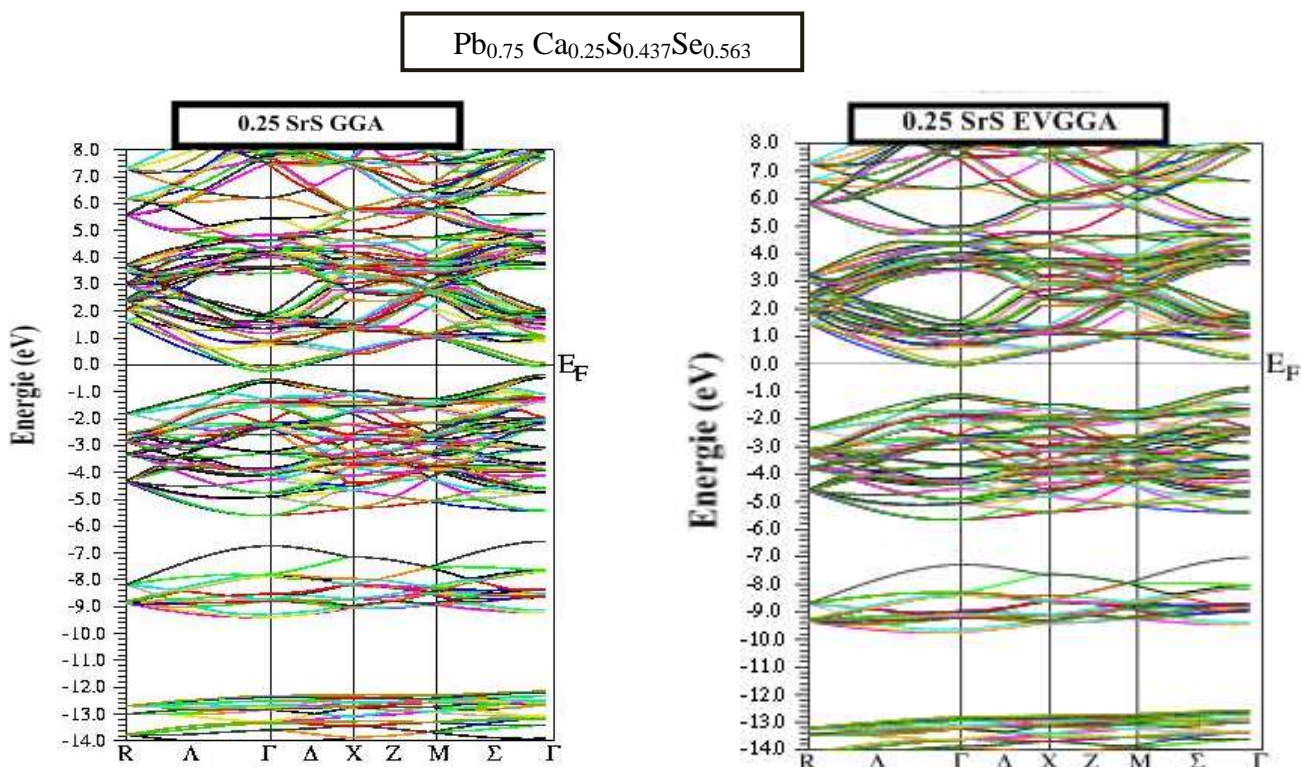


Figure IV.31 : Structure de bandes de l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ /SrS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=0.25$, $y=0.437$).

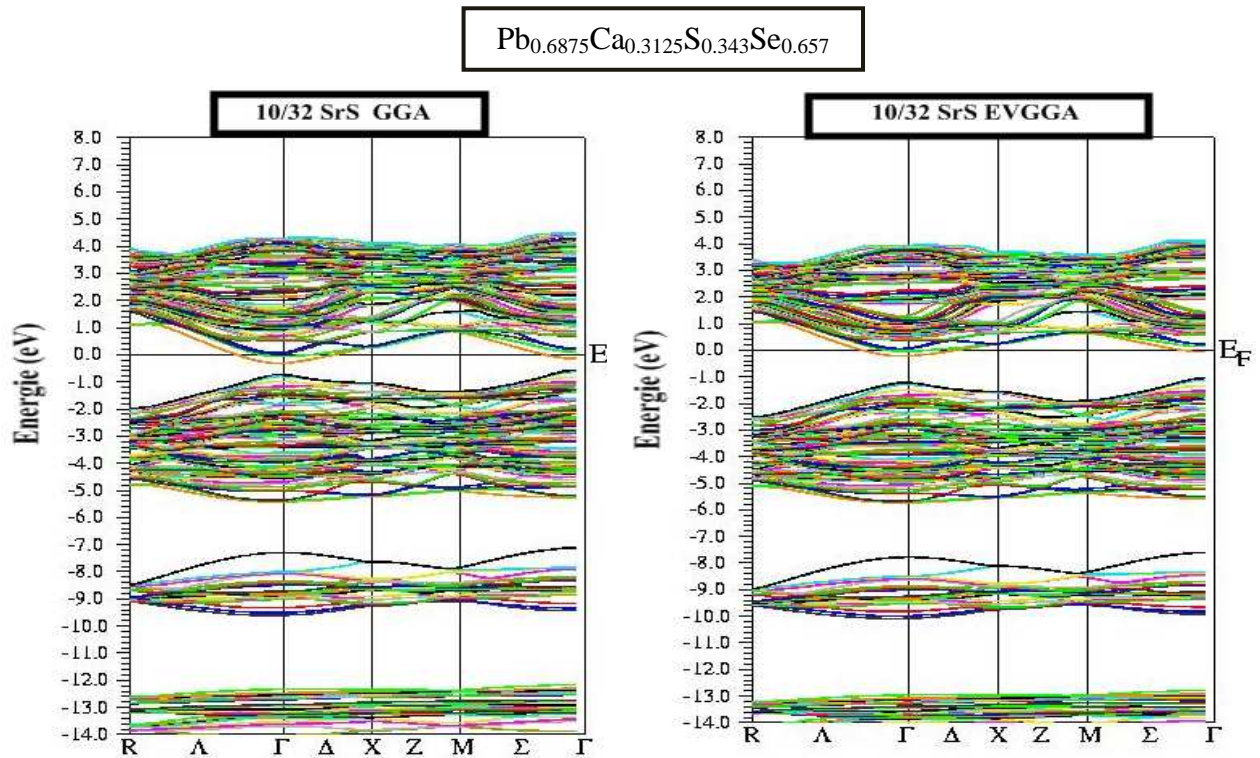


Figure IV.32 : Structure de bandes de l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ /SrS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=10/32$, $y=0.343$).

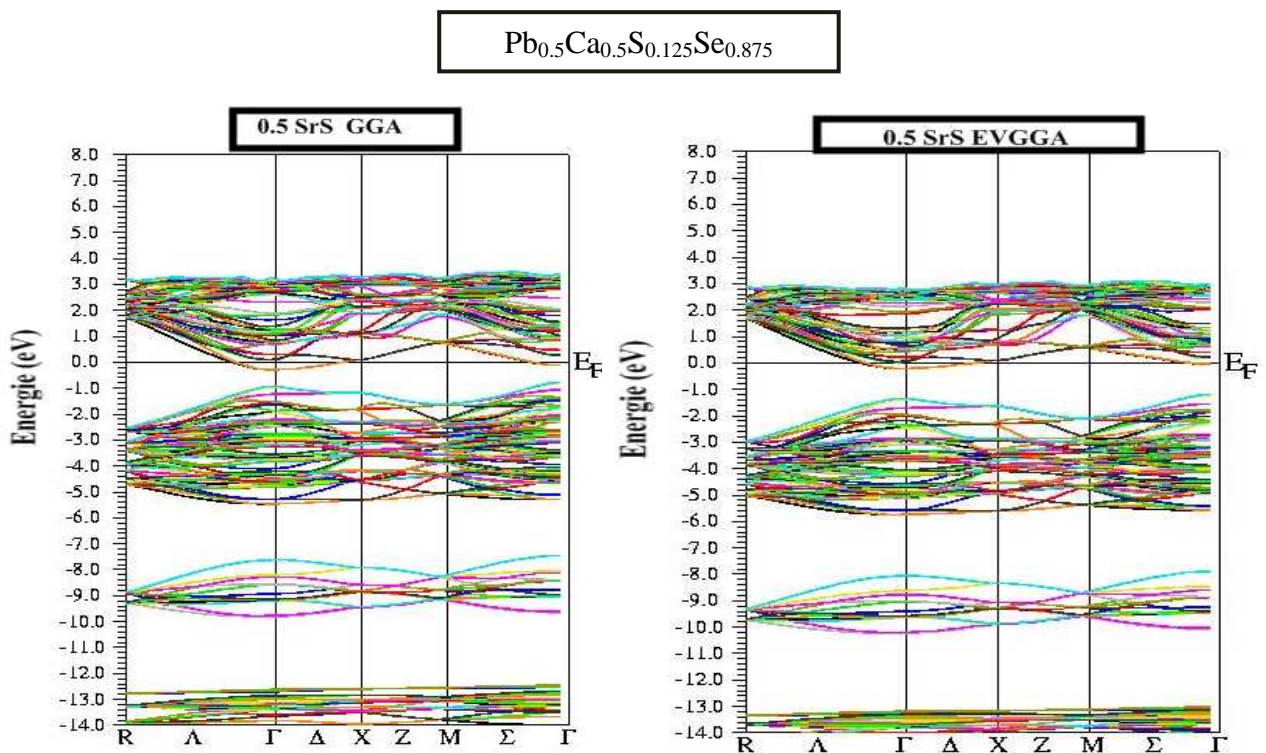


Figure IV.33 : Structure de bandes de l'alliage quaternaire $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ /SrS utilisant l'approximation (GGA) et (EVGGA) pour les concentrations ($x=0.5$, $y=0.125$).

Pb _{1-x} Ca _x S _y Se _{1-y} /PbS			Pb _{1-x} Ca _x S _y Se _{1-y} /SrS		
x	GGA	EVGGA	x	GGA	EVGGA
1/4	0.328	0.969	1/4	0.331	0.944
10/32	0.405	1.015	10/32	0.416	0.996
1/2	0.622	1.135	1/2	0.642	1.131

Tableau IV. 8 : Gaps directs de l'alliage Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}/PbS et SrS

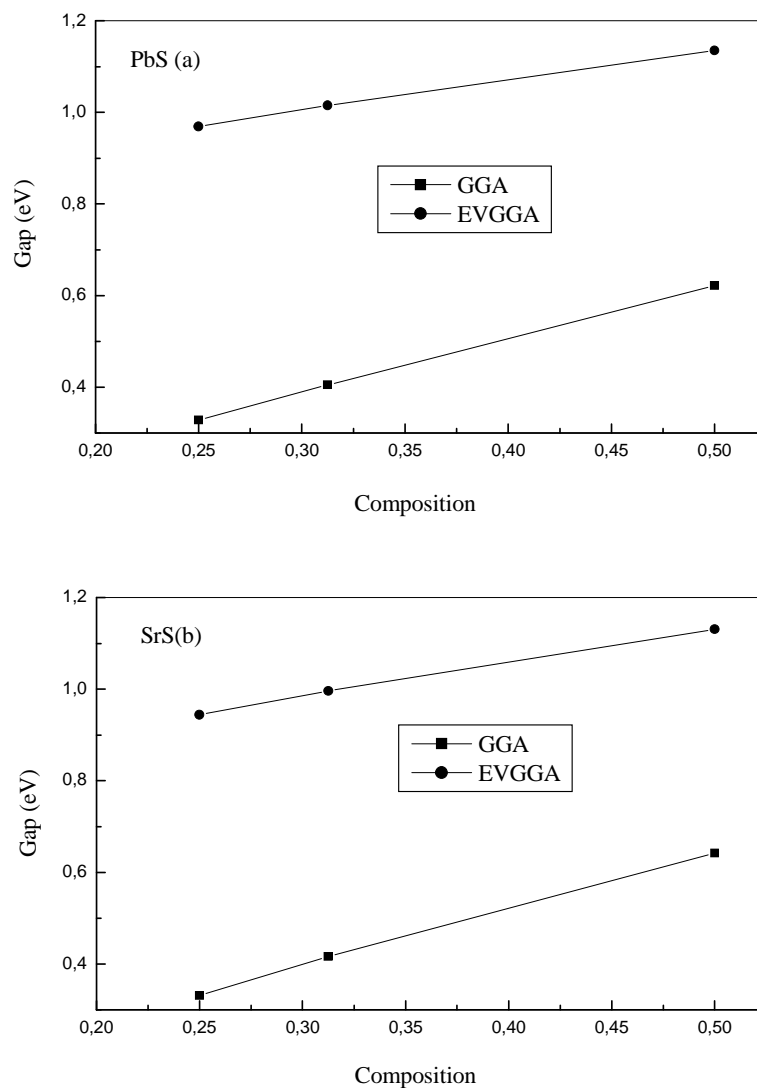


Figure IV.34 : Variation des gaps énergétiques de l'alliage Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y} en fonction de la concentration x en utilisant la GGA (carrés pleins) et l'EVGGA (cercles pleins). (a) pour le substrat PbS, (b) pour le substrat SrS.

Pour l'alliage $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}/\text{SrS}$:

$$\begin{cases} E_g^{GGA} = -0.057 + 1.708x - 0.618x^2 \\ E_g^{EVGGA} = 0.701 + 1.084x - 0.448x^2 \end{cases} \quad (\text{IV.12})$$

Il est clair que les gaps énergétiques ont une dépendance relativement faible de la concentration, ce qui est montré par les faibles valeurs des paramètres de désordre. Les résultats montrent qu'en faisant varier les concentrations x et y dans l'alliage quaternaire adapté aux substrats PbS et SrS, on obtient une gamme de valeurs pour le gap, ce qui nous permet d'avoir les propriétés optiques désirées et ainsi élargir le champ d'applications technologiques et améliorer les performances des dispositifs opto-électroniques. Les valeurs des gaps de l'alliage $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ adapté au composé PbS varient de 0.969 à 1.135 eV, par contre celles du même alliage adapté à SrS varient de 0.944 à 1.13eV.

Références

- [1] S. Abe, M. Kuwabara, H. Kan, K. Masumoto, *Physics Procedia* 3, 1367 (2010).
- [2] F. Benmakhlof doctorat d'état Département de Physique Université Mentouri-Constantine (2006).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 864 (1964).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A1133 (1965).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [6] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 3865 (1996).
- [7] E. Engel and S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, 13164 (1993).
- [8] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390 (1944).
- [9] S. Kacimi, A. Zaoui, B. Abbar, B. Bouhafis, *J. Alloys Compd* 462, 135–141 (2008).
- [10] M. Lach-hab, A. Dimitrios Papaconstantopoulos, M.J. Mehl, *J. Phys. Chem. Solids* 63, 833 (2002).
- [11] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstei, New Series*, vol. 17, Springer, Berlin, (1983).
- [12] R. Dalven, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), *Solid State Physics*, vol. 28, Academic, New York, 179 (1973).
- [13] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, second ed. Springer Series in Solids States Sciences, vol. 75, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [14] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, *Int. J. Quantum Chem.* 69, 349 (1998).
- [15] Z. Charifi, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, N. Bouarissa, *J. Phys.: Condens. Matter.* 17, 4083 (2005).
- [16] H. Luo , R. G. Greene , K. G. Handehari , T. Li and A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 50, 16232 (1994)
- [17] A. Shaukat1, Y. Saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, *Eur. Phys. J. B* 62, 439–446 (2008).
- [18] W. Saslow, T. K. Bergstresser and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 16, 354 (1966).
- [19] W. Van Haeringen and H. G. Junginger, *Solid State Commun.* 7, 1135 (1969).
- [20] R. Keon, *Phys Rev.* 150, 568 (1966).

- [21] L. R. Saravia and D. Brust, *Phys. Rev.* 170, 683 (1969).
- [22] F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin and R. A. Short, *The physics of semi-conductors* (Physical Society of Japan, Kyoto, 1966).
- [23] L. A. Hemstreet Jr, C. Y. Fong and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 6, 2054 (1970).
- [24] A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 15, 5049 (1977).
- [25] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Barraf and M. Schulter, *Phys. Rev. B* 24, 4745 (1981).
- [26] J. R. Chelikowsky and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* 29, 3470 (1984).
- [27] F. J. Himpsel, J. F. Van Der Veen and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* 22, 1967 (1980).
- [28] P. J. Dean, E. C. Lightwellers and D. R. Wright, *Phys. Rev.* 140, A 352 (1965).
- [29] E. O. Kane, *Phys. Rev.* 146, 558 (1966).
- [30] A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, *Phys. Rev. B* 69, 134109 (2004).
- [31] Y. Kaneko and T.Koda. *J. Cryst. Growth* 86 72 (1988).
- [32] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50, 7279 (1994).
- [33] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comp. Mater. Sci.* 45, (2009).
- [34] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished (1998).
- [35] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials properties*. Berlin: Springer-Verlag, 233 (1999).
- [36] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, *Phys. Rev. B* 54, 1673 (1996).
- [37] M. Fox, *Optical properties of Solids*, New York: Oxford University Press (2001).
- [38] M.A. Khan, A. Kasphyop, A. K. Solanki, T. Nautiyal, and S. auluck, *Phys. Rev. B* 23, 16974 (1993).
- [39] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104 (1956) 1760.
- [40] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [41] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, 333 (1956).
- [42] R. De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12 , 547 (1926).
- [43] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, 17 (1921).
- [44] C Sifi, H Meradji, M Slimani, S Labidi, S Ghemid, E B Hanneche and F El Haj Hassan J. *Phys.: Condens. Matter* 21, 195401 (2009).
- [45] M. Slimani, H. Meradji , C. Sifi, S. Labidi, S. Ghemid, E.B. Hannech, F. El Haj Hassan, *J. Alloys Compd* 485, 642–647 (2009)
- [46] S. Abe and K. Masumoto, *J. Crystal Growth* 204, 115 (1999).

- [47] W.W.Bewley, C.L.Felix, E.H.Aifer, I.Vurgaftman, L.J.Olafsen, J.R.Meyer and M.J.Yang, IEEE Photonics Technol. Lett. 11, 964 (1999).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été de présenter une étude théorique basée sur la DFT et utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW sur les propriétés structurales et électroniques des alliages semi-conducteurs binaires : PbS, PbSe, CaS et CaSe ; ternaires : $Pb_{1-x}Ca_xS$, $Pb_{1-x}Ca_xSe$, PbS_ySe_{1-y} , et CaS_ySe_{1-y} , et quaternaire : $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ / PbS, $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ / SrS.

Nos composés binaires cristallisent dans la structure rocksalt (NaCl), sous pression atmosphérique et à la température ambiante.

L'étude des composés binaires a révélé une parfaite concordance de nos résultats avec les données théoriques et expérimentales.

Concernant les alliages ternaires, nous avons montré que le paramètre cristallin varie presque linéairement ce qui est en accord avec la loi linéaire de Végard, par contre le gap varie d'une manière non linéaire ce qui est traduit par un facteur de désordre, pour ce dernier nos résultats concordent avec ceux des autres travaux publiés.

Pour les alliages quaternaires, notre étude est prédictive en raison de l'absence de données relatives à ce genre de matériaux. Nous avons trouvé que l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ est moins stable aux concentrations à proximité de 55% de Ca et 60% de S. Son gap énergétique croît avec l'augmentation des concentrations x et y.

Nous avons également étudié ce quaternaire adapté aux substrats semiconducteurs PbS et SrS. Les valeurs des gaps de l'alliage $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ adapté au composé PbS varient de 0.969 à 1.135 eV, par contre celles du même alliage adapté à SrS varient de 0.944 à 1.13eV, par conséquent nous pouvons obtenir les propriétés optiques désirées.