

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار- عنابة-

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

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

Étude des propriétés structurales électroniques et
thermodynamiques de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$

Option : Matériaux

Par

LatifaTAIRI

DIRECTEUR DE THESE : Hocine MERADJI

Prof. Université de Annaba

Co-encadreur: Zohra CHOUAHDA

Prof. Université de Annaba

Devant le jury :

Président: Sebti GHEMID

Prof. Université de Annaba

Examineurs:

Salima SAIB

Prof. Université de M'sila

RahimaBOULECHFAR

Prof. Université de Skikda

Said LAKEL

Prof. Université de Biskra

Membre invité :

Menouba SLIMANI

Prof. Université de Annaba

2018

Dédicace

A la mémoire de ma mère

A mon cher père

A mon cher mari

A mes chers enfants: Rami, Chiheb et Youcef

A mes sœurs et frère est leurs conjoints

A toute la famille à ceux qui m'aiment

A mes amies et à tous mes collègues



Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Hocine MERADJI, Professeur à l'université Badji Mokhtar, Annaba, pour sa disponibilité et le grand intérêt qu'il m'a toujours manifesté, durant ma formation. Le présent travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Physique des Rayonnements LPR, Faculté des Sciences, Département de Physique, Université Badji Mokhtar, Annaba

J'exprime mes profonds remerciements aussi au Professeur Sebti GHEMID pour la chance qu'il m'a donnée d'apprendre de sa grande expérience. Ses connaissances scientifiques, ses qualités humaines, sa disponibilité et ses explications m'ont été d'un grand secours. Je le remercie également pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de cette thèse.

Des remerciements très spéciaux sont adressés également à ma co-encadreur Professeur Zohra CHOUAHDA pour l'aide précieuse qu'elle m'a fait ainsi qu'à ses conseils et sa disponibilité permanente.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à tous les membres de jury : Mme MenoubaSlimani, Professeur à l'Université de Annaba, Mme Rahima BOULECHFAR, Maître de conférences A à l'université de Skikda, Mme Salima SAIB, Professeur à l'université de M'sila, Mr Said LAKEL, Professeur à l'université de Biskra à, pour avoir accepté de juger ce travail et m'avoir fait l'honneur de participer à ma soutenance de thèse.

Je veux saluer aussi l'ensemble de mes chers membres du laboratoire, pour leur amitié et la bonne ambiance qu'ils font au sein du laboratoire, je cite en particulier Selma Touam avec laquelle j'ai passé mes débuts dans les calculs, Samira Bendaif, AkilaBoumaza, YousraMeghdoud, Souad Benlamari, RadouaneMahdjoubi. Un grand Merci à MoufidaBoukhtouta qui m'a beaucoup encouragé.

Je remercie du fond du cœur mes parents, mes sœurs, de m'avoir encouragé, soutenu, cru en mes capacités et d'être de tout temps à mes côtés le long de ces années d'études

Abstract

First-principles calculations are performed to study the structural, electronic and thermodynamic properties of $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ alloys using the full potential-linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT). In this approach the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) was used for the exchange-correlation potential. Moreover, the modified Becke Johnson approximation (mBJ) was also used for band structure calculations. First for the MgX binary compounds various phases were considered in order to confirm the most stable one and to predict the transition pressure between different phases. The lattice constant for the ternary alloys exhibits a small deviation from the Vegard's law. The microscopic origins of the gap bowing were explained by using the approach of Zunger and co-workers. The bowing of the fundamental gap versus composition predicted by our calculations is in good agreement with available theoretical data. In addition, we have studied the thermal properties of these alloys using the Debye model implemented in Gibbs program. Finally, the energy band gap of $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ quaternary alloys lattice matched to InAs and ZnTe substrates was investigated. To our knowledge this is the first quantitative theoretical investigation on $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ quaternary alloys and still awaits experimental confirmations.

Keywords:

$Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ Quaternary alloys, Functional density (DFT), Approximation of the generalized gradient (PBE-GGA), mBJ approximation, InAs and ZnTe substrates

Résumé

Nous avons effectué des calculs de premier principe dans le but d'étudier les propriétés structurales, électroniques et thermodynamique des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette approche, l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA a été utilisée pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation. Cependant, l'approximation mBJ a été utilisée dans le calcul des structures de bandes. Premièrement, pour les composés binaires MgX . Plusieurs phases ont été considérées afin de déterminer la plus stable phase adoptée par ces composés et ainsi prédire les pressions de transition entre différentes phases. Le paramètre du réseau pour les alliages ternaires présente une faible déviation par rapport à la loi de Vegard. Les origines physiques du paramètre du désordre ont été expliquées par l'approche de Zunger. Pour le gap, le facteur du désordre déterminé par nos calculs concorde bien avec celui déterminé dans la littérature. Nous avons calculé les propriétés thermiques à l'aide du modèle de Debye implémenté dans le programme Gibbs. Finalement, le gap énergétique de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté aux substrats InAs et ZnTe a été également étudié. A notre connaissance, c'est le premier travail théorique sur cet alliage quaternaire qui nécessite une confirmation expérimentale.

Mots clés:

Alliages quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$, Fonctionnelle de la densité (DFT), Approximation du gradient généralisé PBE-GGA, Approximation mBJ, Substrats InAs et ZnTe

ملخص

في هذا البحث قمنا بدراسة لخواص البنيوية، الإلكترونية والديناميكا الحرارية للخليط الرباعي $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ ومركباته وباستعمال طرق المبادئ الأولى حيث استعملنا طريقة الأمواج المستوية FP-LAPW في إطار نظرية دالة الكثافة DFT تم استعمال تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA) لحساب كمون التبادل والارتباط. زيادة على ذلك و لحساب أشرطة الطاقة قمنا باستعمال التقريب mBJ. أولاً، قمنا بتحديد أطوار كل العناصر المزوجة وتحديد الضغط الأزم للانتقال ما بين الأطوار. قمنا بحساب أشرطة الطاقة للأطوار المستقرة بالنسبة للمركبات والخلائط حيث تبين أنهم أنصاف نواقل. لقد تمت دراسة تعلق وسيط الشبكة، معامل الانضغاطية والفجوة الطاقية بالتركيز. بالنسبة للخلائط تم اعتماد قانون Végard لحساب انحراف وسيط الشبكة وطريقة قانون التعلق الخطي (LCD) لحساب انحراف معامل الإنضغاطية. بالنسبة للفجوة الطاقية، المعامل (Bowling) المتحصل عليه في حساباتنا يتفق مع الحسابات المتحصل عليها في بحوث أخرى. فيزيائياً، تم تفسير المعامل (Bowling) بواسطة طريقة Zunger. أخيراً قمنا بحساب فجوة الطاقة للخليط عند استعمال كل من ZnTe و InAs كمسند له substrat

الكلمات الدالة :

الخلائط الرباعية $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ ، الكثافة الوظيفية (DFT) ، تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA) ، تقريب mBJ، ركائز ZnTe و InAs

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

I.1. Introduction.....	5
I.2. Composés ZnSe, ZnTe et leur alliage ZnSeTe.....	5
I.3. Composés MgSe et MgTe et leur alliage MgSeTe.....	6
I.4. Les ternaires ZnMgSe et ZnMgTe.....	6
I.5. Transitions de phase.....	6
I.6. Configuration électronique des composés étudiés.....	7
I.6.1. Configuration électronique des composés.....	7
I.7. Structure cristalline	7
I.7.1. Structure cubique zinc blende(ZnTe).....	9
I.7.2. La structure CsCl.....	10
I.7.3. La structure NaCl.....	10
I.7.4. Structure hexagonale (wurtzite).....	11
I.7.5. La structure NiAs.....	12
I.7.6. La structure hexagonal de type TiP.....	12
I.7.7. La structure hexagonal de type 5-5.....	13
I.7.8. La structure tétragonal de type β -BeO.....	13
I.8. Première zone de Brillouin.....	14
I.8.1 Première zone de Brillouin pour la structure zinc blende.....	14
I.8.1.1. Points de haute symétrie.....	14
I.8.1.2. Les lignes de haute symétrie.....	15

I.8.2. Première zone de Brillouin pour la structure hexagonale.....	15
Références.....	17
CHAPITRE II : Concepts théoriques : Théorie de la fonctionnelle de densité DFT	
II.1. Introduction.....	20
II.2. Equation de Schrödinger.....	20
II.3. Approximations fondamentales.....	21
II.3.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	21
II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock.....	22
II.3.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	23
II.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	23
II.3.3.2. Les équations de Kohn et Sham.....	24
II.3.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	25
a- L'approximation de la densité locale (LDA).....	26
b- L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	27
b. 1. Approximation PBE-GGA.....	27
b. 2. Approximation WC-GGA.....	28
b.3. Approximation EV-GGA.....	28
b. 4. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA.....	28
II.3.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	29
Références.....	31

CHAPITRE III méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) et code simulation WIEN2K

III.1.	Introduction.....	33
III.2.	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	33
III.2.1.	Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	33
III.2.2.	Principe de la méthode LAPW.....	35
III.2.3.	Les rôles des énergies de linéarisation E_l.....	37
III.2.4.	Développement en orbitales locales.....	37
III.2.4.1.	La méthode LAPW+LO.....	37
III.2.4.2.	Méthode APW+lo.....	38
III.2.4.3.	Concept de la méthode FP-LAPW.....	39
III.3.	Code de calculs Wien2k.....	39
	Références.....	42
 CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		
IV.1.	Introduction.....	44
IV.2.	Définition d'un alliage	44
IV.3.	Les alliages semi-conducteurs	44
IV.3.a.	Alliage binaire.....	44
IV.3.b.	Alliage ternaire.....	44
IV.3.c.	Alliage quaternaire.....	45
IV.4.	Détails de calcul.....	46
IV.5.	Résultats et discussions.....	47
IV.5.1.	Composés binaires.....	47
IV.5.1.1.	Propriétés structurales des composés binaires.....	47
IV.5.1.2.	Transitions de phase.....	56

IV.5.1.3. Propriétés électroniques.....	58
IV.6. Alliages ternaires.....	61
IV.6.1. Propriétés structurales.....	62
IV.6.2. Propriétés électroniques.....	64
IV.6.3 Propriétés thermodynamiques des alliages ternaires.....	68
IV.7. Alliages quaternaires.....	72
IV.7.1 Propriétés structurales.....	72
IV.7.2 Propriétés électroniques.....	74
IV.7.3 Etude du quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté aux substrats ZnTe et InAs.....	75
Références.....	78
CONCLUSION GENERALE.....	80

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Tableau I-1</i>	Extrait du tableau périodique illustre les éléments de notre étude.	7
<i>Tableau I-2</i>	La configuration électronique et le nombre atomique des éléments étudiés.	8
<i>Chapitre IV</i>		
<i>Tableau IV -1</i>	Classification des alliages $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$.	45
<i>Tableau IV -2</i>	Paramètre du réseau (en Å), module de compressibilité (en GPa), et sa dérivée pour les composés ZnSe et ZnTe.	50
<i>Tableau IV-3</i>	Positions atomiques et groupe d'espace des structures étudiées.	50
<i>Tableau IV-4</i>	Paramètres du réseau (en Å), rapport c/a , paramètres internes (en Å), le module de compressibilité (en GPa), sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie d'équilibre E_0 (eV) des différentes phases considérées pour le composé MgSe.	54
<i>Tableau IV-5</i>	Paramètres du réseau (en Å), rapport c/a , paramètres internes (en Å), module de compressibilité (en GPa), sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie d'équilibre E_0 (en eV) des différentes phases considérées pour le composé MgTe.	55
<i>Tableau IV-6</i>	Pressions de transition calculées pour les composés binaires étudiés.	57
<i>Tableau IV-7</i>	Gaps énergétiques des composés binaires MgSe, MgTe, ZnSe et ZnTe (en eV).	61
<i>Tableau IV-8</i>	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B pour les alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$, et $MgSe_xTe_{1-x}$.	63

Tableau IV-9	Gaps énergétiques des alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$ calculés par la PBE-GGA et mBJ, et comparés à d'autres valeurs théoriques.	65
Tableau IV-10	Paramètres de désordre b (eV) du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$, calculé par la méthode de Zunger et ajusté par l'équation quadratique.	68
Tableau IV-11	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B et gap d'énergie E_g pour le quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$.	72

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Figure I-1</i>	Sites tétraédriques dans la maille zinc-blende	8
<i>Figure I-2</i>	Réseau wurtzite	9
<i>Figure I-3</i>	Structure zinc-blende ZnTe (B3).	10
<i>Figure I-4</i>	Structure de type chlorure de césium CsCl (B2).	10
<i>Figure I-5</i>	Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).	11
<i>Figure I-6</i>	structure wurtzite (B4).	11
<i>Figure I-7</i>	Structure NiAs (B8).	12
<i>Figure I-8</i>	Structure de type TiP.	13
<i>Figure I-9</i>	Structure de type 5-5.	13
<i>Figure I-10</i>	Structure de type β -BeO.	14
<i>Figure I-11</i>	Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.	15
<i>Figure I-12</i>	Zone de Brillouin de la structure hexagonale.	16
<i>Chapitre II</i>		
<i>Figure II-1</i>	Le diagramme de calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.	30
<i>Chapitre III</i>		
<i>Figure III-1</i>	Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».	34
<i>Figure III-2</i>	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	41
<i>Chapitre IV</i>		
<i>Figure IV -1</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnSe.	48
<i>Figure IV -2</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnTe.	49

Figure IV -3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases zinc blende, wurtzite, NaCl, NiAs, β -BeO, 5-5, TiP et CsCl pour MgSe.	52
Figure IV -4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases zinc blende, wurtzite, NaCl, NiAs, β -BeO, 5-5, TiP et CsCl pour MgTe.	53
Figure IV -5	Enthalpie calculée en fonction de la pression pour les structures étudiées de MgSe.	57
Figure IV -6	Enthalpie calculée en fonction de la pression pour les structures étudiées de MgTe.	58
Figure IV -7	Structure de bande des composés MgSe et MgTe en utilisant l'approximation mBJ.	60
Figure IV -8	Structure de bande des composés ZnSe et ZnTe en utilisant l'approximation mBJ.	59
Figure IV -9	Variation des paramètres du réseau (a,c) et module de compressibilité (B) en fonction de la concentration x pour les alliages ternaires $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$.	63
Figure IV -10	Variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration pour $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$, en utilisant PBE-GGA et mBJ.	66
Figure IV-11	Diagramme de phase T-x des alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$ (En pointillés : courbe binodale, trait plein : courbe spinodale)	70
Figure IV-12	Contour des paramètres du réseau a_0 (Å) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$.	73
Figure IV-13	Contour des modules de compressibilité B_0 (GPa) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$.	74
Figure IV-14	Variation des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ en utilisant mBJ.	75
Figure IV-15	Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté	

	au substrat ZnTe, en fonction de la composition x calculé par PBE-GGA.	77
Figure IV-16	Variation du gap énergétiques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat InAs, en fonction de la composition x calculé par la PBE-GGA.	77

Introduction générale

Introduction Générale

Les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs ont fait l'objet d'intenses recherches et d'un intérêt technologique ces derniers temps en raison de leurs nouvelles applications. Les semi-conducteurs de type II-IV présentant un intérêt pratique car leur champ d'application est très vaste et tous les dispositifs de ces semi-conducteurs peuvent être caractérisés et identifiés plus ou moins précisément. La plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1 eV. Les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications telles que les diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [1]. Les chalcogénures de magnésium MgS, MgSe et MgTe qui font l'objet de ce travail, sont des semi-conducteurs à large gap et possèdent un impact technologique important en raison de leurs diverses applications en optoélectronique [2] et dans les dispositifs luminescents [3]. Ces composés peuvent cristalliser dans plusieurs structures telles que la structure NaCl (B1), zinc-blende (B3), wurtzite (B4) et NiAs (B8). Ces matériaux ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement, cependant il existe des données controversées à propos de la structure et de leur état fondamental à haute pression en raison de la très petite différence d'énergie entre les différentes phases qu'adoptent ces matériaux.

Le séléniure de zinc (ZnSe) et le tellure de zinc (ZnTe) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI les plus importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible et dans la région bleue du spectre. Ils sont aussi largement utilisés pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques [4]. L'incorporation de l'élément Mg dans les composés affecte fortement les propriétés physiques de ces matériaux. Les avantages de l'incorporation de ce dernier sont le renforcement des réseaux fortement ioniques, avec des effets concomitants sur la génération et la propagation des défauts, ainsi que la durée de vie des dispositifs [5-6].

Un laser bleu-vert à base de Mg contenant des semi-conducteurs II-VI fonctionnant en continu à la température ambiante avec une durée de vie supérieure à 100 h a déjà été réalisé [7].

Les alliages semi-conducteurs II-VI sont utilisés dans les dispositifs optoélectroniques, allant du bleu au proche ultraviolet de la région spectrale [8] et sont également utilisés pour

fabriquer des rayons X et les rayons détecteurs y [9,10]. Les alliages ternaires et quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ ou l'élément Mg est incorporé sont très attractifs.

Des études théoriques et expérimentales ont été réalisées sur les alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe$ [11], $Zn_{1-x}Mg_xTe$ [12], $ZnSexTe_{1-x}$ [13]. Par contre aucun travail théorique ou expérimental n'a été effectué sur les propriétés physiques des alliages ternaires $MgSexTe_{1-x}$ et les quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat InAs. Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment dans l'étude de la transition de phase et d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la densité de la fonctionnelle de la théorie (DFT). Après cette introduction, la thèse s'articule sur quatre chapitres:

Le premier chapitre traite une recherche bibliographique sur les matériaux utilisés et décrit leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre est consacré au principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La description de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k est donnée dans le troisième chapitre qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs relatifs aux différentes propriétés pour les composés binaires, ainsi que les alliages ternaires et quaternaires. Finalement, l'ensemble des résultats sont résumés dans la conclusion générale.

References

- [1] L. Bellaïche, S.H. Wei, A. Zunger. Phys.Rev.B54: (1996) 17568.
- [2] J. Kapecki, J. Roders, in: M. Howe-Grant (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, fourth ed., vol. 6, Wiley, New York, 1993.
- [3] I. Ebbsjö, P. Vashishta, R. Dejus, K. Sköld, J. Phys. C 20 (1987) L441.
- [4] A. Boumaza; «Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI». Thèse de doctorat université BADJI MOKHTAR ANNABA (2014).
- [5] J.E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys. 53 (1990) 85.
- [6] P.W. Bridgman, Proc Am Acad Arts Sci. 74 (1945) 9.
- [7] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gauthier, and J.P. Itié. Rev. B 48: (1993) 8683.
- [8] C.J. Pickard, R.J. Needs, Nature Mater. 9 (2010) 624.
- [9] A.N. Kolmogorov, S. Curtarolo, Phys Rev B 74 (2006) 224507.
- [10] J. Feng, R.G. Hennig, N.W. Ashcroft, R. Hoffmann, Nature (2008) 445.
- [11] D. S. Sofronov, Y. A. Zagoruiko, N. O. Kovalenko, A. S. Gerasimenko, V. N. Baumer, P. V. Mateychenko, show all. Vol 28, (2013) 944
- [12] J.C. Guillaume, J. Chevallier, J.F. Rommeluere, G. Rouy, G. Revel. Rev. Phy. App. 11(1976)725.
- [13] Crystal Growth of Zn_{1-x}Se_xTe_{1-x} Solid Solutions. Jap. J. Phy. App. 12(1973)232.

Chapitre I

Présentation des matériaux étudiés

I.1. Introduction

Les chalcogénures à base de magnésium appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-IV. Ces composés se caractérisent par une bande interdite de nature directe, et par conséquent sont de bons candidats pour l'élaboration de nouveaux dispositifs optoélectroniques capables d'émettre dans les régions verte et bleue du spectre [1].

I.2. Composés ZnSe, ZnTe et leur alliage ZnSeTe

Les chalcogénures à base de zinc ZnX (X = Se et Te) sont le prototype de semi-conducteurs II-IV qui ont fait l'objet d'intenses recherches à cause de leurs transitions de phase et leurs applications considérables dans les dispositifs optoélectroniques. Dans les conditions ambiantes, les chalcogénures de zinc cristallisent dans la structure zinc blende.

Les deux composés ZnSe et ZnTe sont de la même famille et ont la même phase naturelle, mais leurs transitions de phase induites par la pression élevée ne sont pas les mêmes. Généralement à une pression élevée, le composé ZnSe subit une transition de phase du premier ordre de la phase zinc blende (B3) à la phase NaCl (B1) [2, 3]. Plusieurs expériences ont été menées pour mesurer la pression de transition de phase de ZnSe. La valeur de la pression estimée par ces expériences est de 13.5 GPa [4]. Cependant les expériences utilisant la méthode Raman montrent l'existence d'anomalies au-dessous de cette pression [5,6]. McMahon et Nelmes [7] ont observé une transition continue très lente de NaCl → Cmc m à une pression de 30.0 GPa. Ils ont également observé la possibilité d'une autre déformation au-dessus de 48 GPa. Les transitions de phase de ces composés ont été aussi étudiées par de nombreux auteurs avec diverses méthodes de calcul où ils ont montré que la transition de phase à haute pression de ZnSe se produit à une pression autour de 13.7 GPa [8, 9].

Le composé ZnTe présente un comportement différent sous haute pression, en se transformant à la phase cinnabare à 9.5 GPa [10]. D'autres résultats expérimentaux et théoriques de la transition de phase de ZnTe [4, 11, 12] ont confirmé l'existence de trois transitions de phase (zinc blende → cinnabare → Cmc m). La présence d'une structure NaCl après Cmc m reste incertaine, raison pour laquelle les chercheurs se sont intéressés à ces composés et leur alliage ternaire ZnSeTe pour améliorer la performance des dispositifs optoélectroniques. Les composants optoélectroniques semi-conducteurs tels que les diodes laser qui émettent dans le bleu sont fabriqués à partir d'un matériau semi-conducteur III-V ou II-VI à gap direct [13,14].

I.3. Composés MgSe, MgTe et leur alliage MgSeTe

Les chalcogénures de magnésium MgS, MgSe et MgTe sont des matériaux prometteurs pour diverses applications. En effet un raison de leurs larges gaps énergétiques et leurs faibles constantes diélectriques, ces matériaux peuvent être utilisés dans l'optique à longueur d'onde bleue et ultraviolette aussi que dans l'électronique à haute température [15,16]. Les chalcogénures de magnésium sont également un choix potentiellement bon pour les revêtements protecteurs en raison de leur grand module de compressibilité, conductivité thermique élevée, dureté et point de fusion élevé. Les alliages à base de magnésium comme $MgSe_xTe_{1-x}$ ont été largement étudiés en raison de leurs applications en catalyse, en micro-optoélectronique et en luminescence à faible luminosité diélectrique [17, 18].

I.4. Les alliages ZnMgSe et ZnMgTe

Les alliages semi-conducteurs $Zn_{1-x}Mg_xSe$ et $Zn_{1-x}Mg_xTe$ sont des matériaux prometteurs à cause de leurs gaps d'énergie et leurs constantes du réseau qui peuvent varier dans une large gamme de stœchiométrie [19,20]. L'électroluminescence bleu-violet obtenue à partir de cristaux de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ a montré que ce matériau pourrait également être utilisé pour des dispositifs émetteurs de lumière de courte longueur d'onde [21]. Un laser bleu-vert à base de semi-conducteurs II-VI contenant Mg et opérant continuellement à température ambiante avec une durée de vie supérieure à 100 h a été déjà réalisé [22,23]. $Zn_{1-x}Mg_xTe$ est un matériau promoteur pour les diodes électroluminescentes (LEDs) à émission verte ou bleue vu son gap énergétique qui peut varier selon la concentration de Mg de 2.26 à 3.1 eV [24] ou 3.2 eV [25].

I.5. Transitions de phase

Les deux composés ZnSe et ZnTe se cristallisent dans les deux structures zinc-blende et hexagonale mais ils sont plus stables dans la structure zinc-blende. Comprimés à haute pression, la plupart des composés II-IV subissent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl [26,27]. La phase NaCl (B1) s'avère un semi-conducteur de gap indirect [28,29], c'est ce qui a été confirmé par des calculs de premier principe [30]. Par contre les chalcogénures de magnésium MgS, MgSe et MgTe cristallisent dans les quatre phases: NaCl(B1), zinc-blende (B3), wurtzite (B4), et l'arséniure de nickel (B8), mais ils sont plus stables dans la structure wurtzite.

Pour comprendre le fonctionnement des dispositifs utilisant ces matériaux, nous devons posséder une connaissance de base de la structure cristalline de ces composés.

I.6. Configuration électronique des composés étudiés

I.6.1. Configuration électronique des composés

La famille des semi-conducteurs II-VI est très vaste, notre étude concerne les composés II-VI présentés en gras dans le tableau I.1. A l'exception des composés MgX, ces matériaux sont de parfaits isolants à basse température, mais ils conduisent le courant à plus forte température. La structure électronique des matériaux de type II-VI présente un certain nombre de particularités par rapport aux autres familles de semi-conducteurs: large gamme de bande interdite, existence des transitions électroniques (métal/semiconducteur et gap direct/indirect), etc. Dans ce travail, nous avons basé notre étude sur les composés semi-conducteurs de type II-VI dans la structure zinc-blende pour les binaires ZnSe, ZnTe et wurtzite pour MgSe, MgTe. Ils sont formés des éléments des colonnes II^A(Mg), II^B(Zn) et VI^A(S, Se, Te) du tableau périodique de Mendeleïev (tableau I.1). La configuration électronique et le numéro atomique des atomes constituant les composés étudiés sont regroupés dans le tableau I.2.

I.7. Structure cristalline

Les composés étudiés appartenant à la famille II-VI sont les tellurures: ZnTe et MgTe. Les atomes ne possèdent que deux électrons de valence sur leur dernière orbitale *s* contre six sur les orbitales *s* et *p* du tellure (Te de structure électronique [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁴). La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation *sp*³ des orbitales atomiques (liaison covalente) avec, en plus une part ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre le tellure Te, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation). La liaison II-VI est donc iono-covalente au

Tableau I.1: Extrait du tableau périodique des éléments de notre étude.

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIA	VIIA
Li ³	Be ⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵

Tableau I-2: Configuration électronique et nombre atomique des éléments étudiés.

Elément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Zinc(Zn)	30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Magnésium(Mg)	12	[Ne] 3s ² 2P ⁶
Soufre(S)	16	[Ne] 3s ² 3P ⁴
Sélénium(Se)	34	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Tellurure(Te)	52	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴

contraire de la liaison IV-IV (Si,Ge) qui est purement covalente. C'est cette ionicité qui va conférer aux structure cristalline II-VI leurs propriétés remarquables : large bande interdite, forte interactions coulombiennes. La structure cristalline de compacité maximale qui en résulte(34%) est soit cubique (on parlera de la maille blende dite aussi sphalérite), soit hexagonale (maille wurtzite) (FigureI-1).

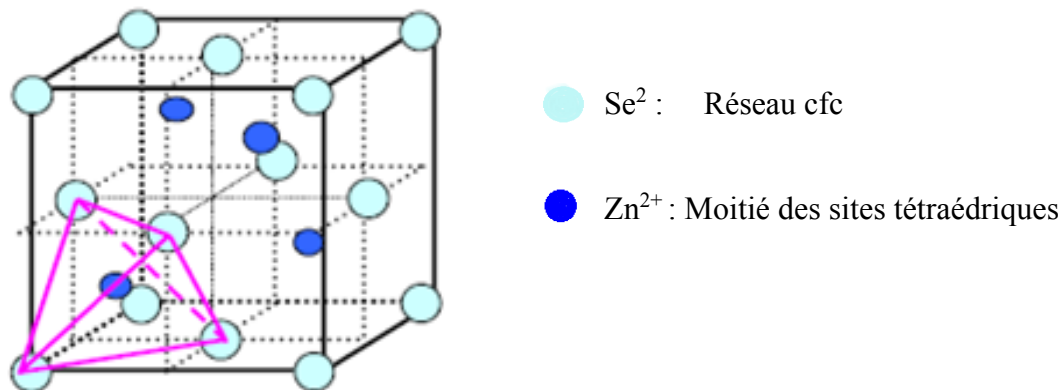


Figure I-1: Sites tétraédriques dans la maille zinc-blende

La structure cristalline d'un matériau est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action de l'opération de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. La combinaison II-VI obéit à la règle A^NB^{8-N} et donne quatre

électrons de valence par atome créant ainsi des sites à réseau tétraédrique constitué par des atomes communs dans le tétraèdre [31]. Chaque atome du groupe II est entouré par quatre atomes du groupe VI. Donc l'atome du groupe II occupe le centre du tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes de groupe VI et vice versa Figure (I-2).

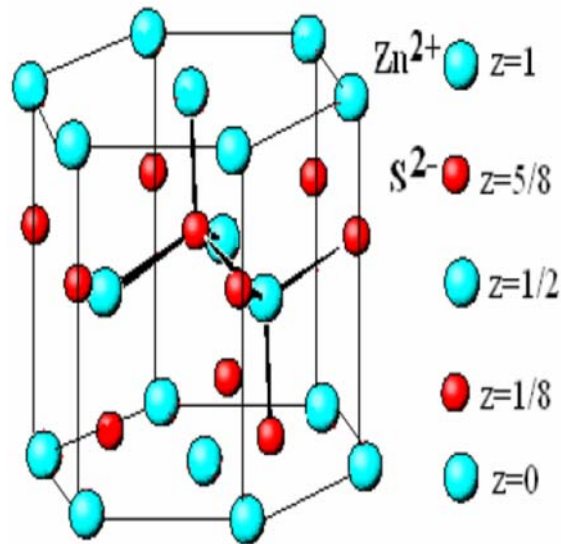


Figure I-2: Réseau wurtzite

I.7.1. Structure cubique zinc blende (ZnTe)

La structure cristalline du tellure de zinc ZnTe est une structure zinc-blende (Figure I-3). Elle est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube. Le premier sous-réseau est occupé par les cations de la colonne II tandis que l'autre est occupé par les anions de la colonne VI. Les atomes étant placés aux positions $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$. Son groupe d'espace est le $Fm\bar{3}m$ de numéro 225.

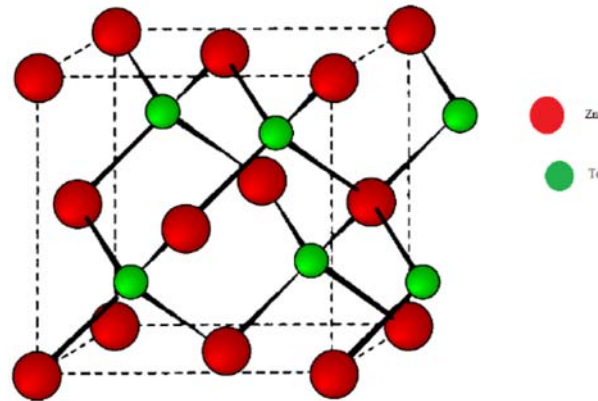


Figure I-3 : Structure zinc-blende du composé ZnTe

I.7.2. Structure cubique CsCl

La structure chlorure de césium est représentée sur la (Figure I-4), c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$ du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit. Le groupe d'espace de cette structure est $Pm\bar{3}m$ de numéro 221.

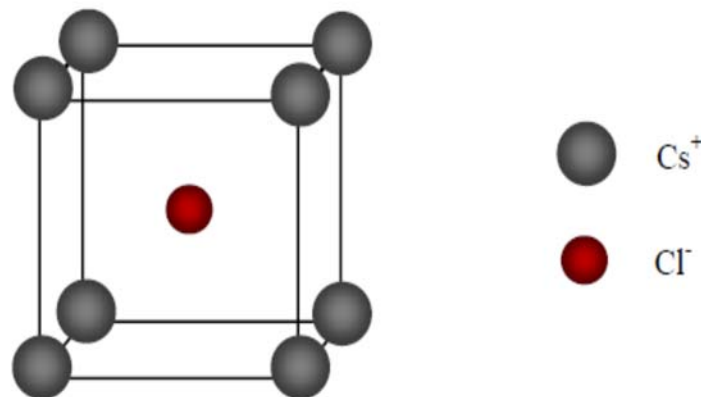


Figure I-4: Structure de type chlorure de césium CsCl

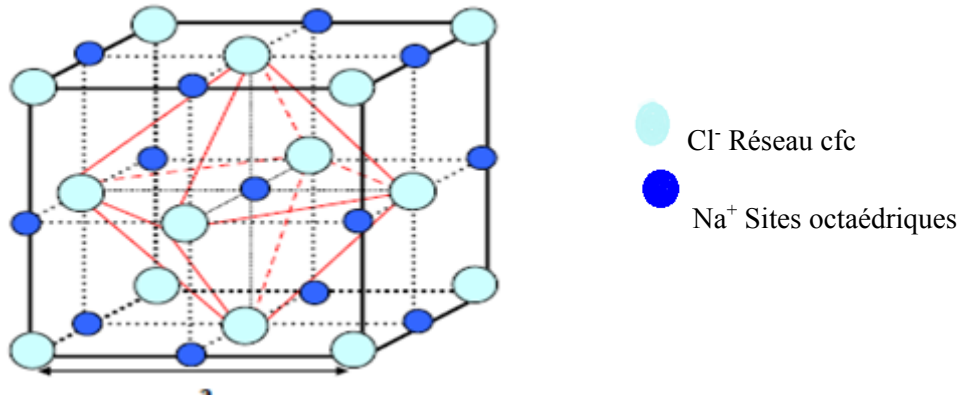
I.7.3. Structure cubique NaCl

Ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ions de chlorure (Figure I-5) placés alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle sorte que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ de numéro 225. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à faces centrées (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi

diagonale du cube. On trouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes :

Cl: $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$

Na : $(1/2,1/2,1/2)$; $(0, 0,1/2)$; $(0,1/2,0)$; $(1/2,0,0)$



FigureI-5 : Structure de type chlorure de sodium NaCl

I.7.4. Structure hexagonale (wurtzite)

La structure hexagonale est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante, son groupe d'espace est P6₃/mcdé numéro 186. Dans notre travail, on s'est intéressé à la cristallisation selon la structure compacte du type wurtzite, les paramètres de maille sont a (étant le côté d'un losange constituant la base) et c (le côté parallèle à l'axe oz) (FigureI-6).

Les atomes ayant les positions suivantes :

Mg $(1/3, 2/3, 0.5)$

Se $(1/3, 2/3, u+1/2)$

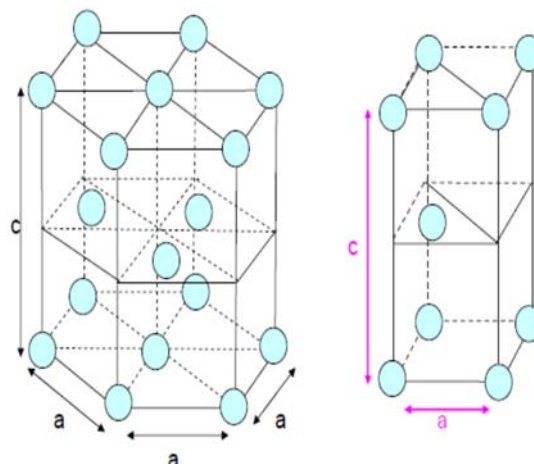


Figure I-6: Structure wurtzite

I.7.5. Structure hexagonal NiAs

NiAs cristallise dans une maille hexagonale. Les atomes d'arsenic forment un réseau HC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel. Une translation de type $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ conduit à la représentation de la maille origine sur Ni. Son groupe d'espace est le $P63/mmc$ de numéro 194, la structure est représentée sur la (Figure I-7). les atomes étant placés aux positions:

$$\text{As: } (0, 0, 0) ; (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$$

$$\text{Ni: } (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$$

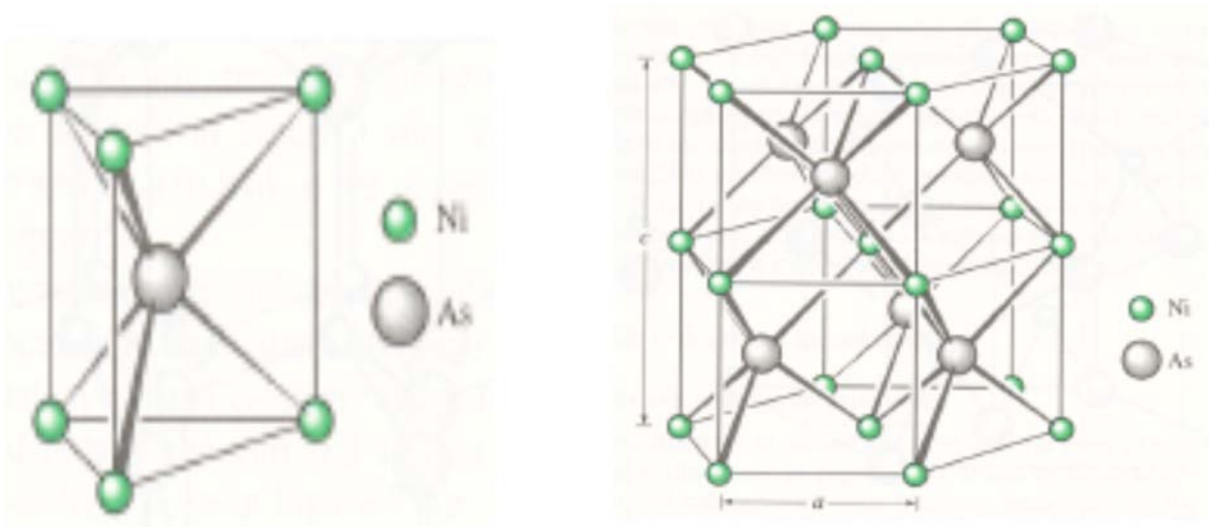


Figure I-7: Structure NiAs

I.7.6. Structure hexagonal de type TiP

Dans cette structure, les atomes S occupent les deux positions $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$ et Mg est situé en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,117)$. Le matériau MgS adapte le groupe d'espace $P42/mnm$ de numéro 136. La structure cristalline est représentée sur la (figure I-8).

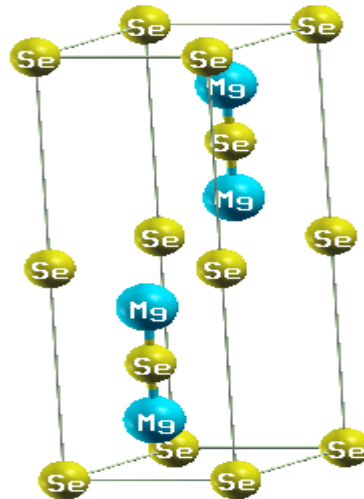


Figure I-8 : Structure de type TiP

I.7.7. Structure hexagonal de type 5-5

Les atomes Mg et S dans MgS de groupe d'espace P63/mmc de numéro 194 ayant les coordonnées suivantes $(1/3, 2/3, 1/4)$ et $(1/3, 2/3, 3/4)$ respectivement, la structure est représentée sur la figure I-9.

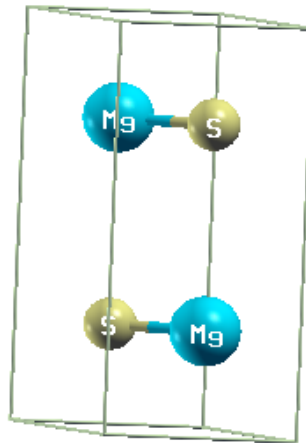


Figure I-9: Structure de type 5-5

I.7.8. Structure tétragonal de type β -BeO

Ce matériau cristallise dans le groupe d'espace P63/mmc de numéro 194. Les coordonnées des atomes Mg sont données par $(0.8256, 0.1744, 0.5)$ et celles de S sont données par $(0.8128, 0.8128, 0.5)$, la structure est représentée sur la figure I-10.

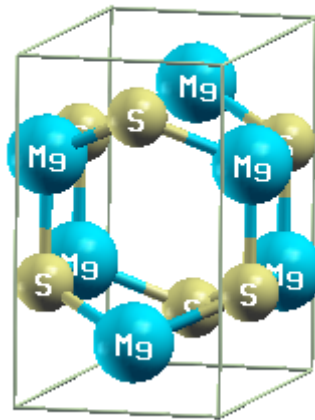


Figure I-10 : Structure de type β -BeO

I.8. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin d'un atome représente le plus petit volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses proches voisins. En physique du solide, la notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [32]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz qui représente la première zone de Brillouin [33].

I.8.1. Première zone de Brillouin pour la structure zinc blende

La première zone de Brillouin de la structure zinc-blende, possède la forme d'un octaèdre tronqué (Figure I-11). Les lignes de haute symétrie Δ , Λ , Σ jouent un rôle majeur dans la théorie des bandes [34].

I.8.1.1. Points de haute symétrie

Γ représente le centre de la première zone de Brillouin dont les coordonnées sont: $k_{\Gamma} = (0,0,0)$
 X est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z , 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 est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont : $k_l = \frac{2\pi}{a} (1,1,1)$

W 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 est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre de coordonnées : $k_z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$

I.8.1.2. Lignes de haute symétrie

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

Σ : c'est une ligne 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 $\langle 111 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

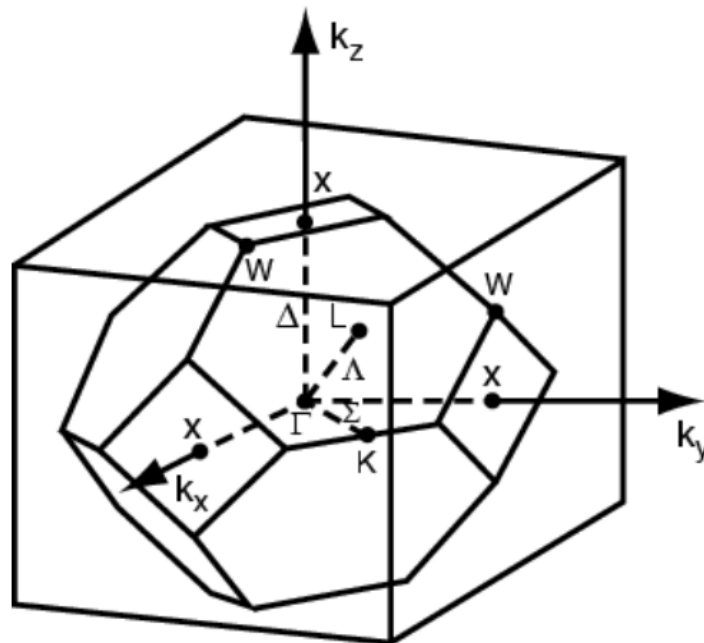


Figure I-11 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende

I.8.2. Première zone de Brillouin pour la structure hexagonale

La première zone de Brillouin d'une maille hexagonale est une maille hexagonale (figure I-9). Les points de haute symétrie sont:

Γ : se situe au centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0,0,0)$.

M: se trouve au centre de la face rectangulaire dont les coordonnées sont $(0, 1/2, 0)$.

A est le milieu de la face hexagonale de coordonnées $(0, 0, 1/2)$.

K représente le milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires de coordonnées $(1/3, 1/3, 0)$.

L se trouve sur le milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire de coordonnées $(0, 1/2, 1/2)$.

H représente le sommet de coordonnées $(1/3, 1/3, 1/2)$

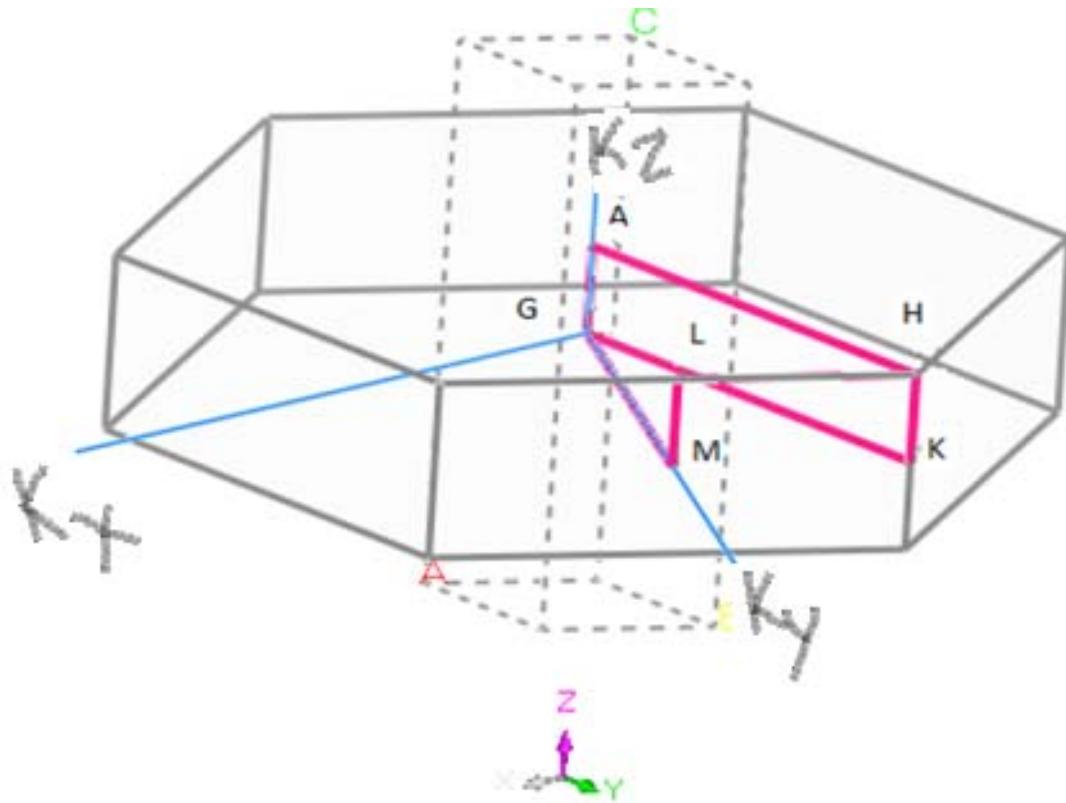


Figure I-12: Zone de Brillouin de la structure hexagonale.

Références

- [1] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. Iitz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim and U. Lutz, *Phys. Status Solidi B* 202 (1997) 645.
- [2] S. Ves, W. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 42(1990) 9113.
- [3] K.J. Chang, S. froyen and M.L. Cohen, *Solid State Commun.*50 (1984) 105.
- [4] R.J. Nelmes and M.I. McManhon, ed. T. Suzuki, P. Willian, and R. K. Willardson and references therein, Academic, New York, vol. 54 (1998).
- [5] R. G. Greene, H. A. Luo, and A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 521.
- [6] Ch.M. Lin, D.S. Chuu, T.J. Yang, W.Ch. Chou, J.A.Xu, and E. Huang, *Phys.Rev. B* 55 (1997) 13641.
- [7] R. J. Nelmes, and M. I. McMahan. *Phys. Rev. Lett.* 77: (1996) 663.
- [8] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloy. Compds. 5 (2003) 22.
- [9]S. Ves, K. Stroössner, N.E. Christensen, C.K. Kim, M. Cardona, *Solid State Commun.*56 (1985) 479.
- [10] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gauthier, and J.P. Itié, *Phys. Rev. B* 48(1993) 8683.
- [11] G.D. Lee and J. Ihm, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 7622.
- [12] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M.L. Cohen, *Phys.Rev. B* 55 (1997) 13025.
- [13]M.A. Parker, CRC Press, New York, 2004.
- [14]Seoung-Hwan Park, *Super lattices Microstruct* 86 (2015) 531.
- [15] M.A. Hasse, J. Qiu, J.M. DePuydt, and H. Cheng, *Appl.Phys.Lett.* 59 (1991) 1272.
- [16] M.W. Wang, J.F. Swenberg, M.C. Phillips, E.T. Yu, J.OMcCaldin, R.W. Grant, and T.C. McGill, *Appl. Phys.Lett.* 64 (1994) 3455.
- [17] M. W. Wang, M. C. Phillips, J. F. Swenberg, E. T. Yu, J. O. McCaldin *et al*, *J. Appl. Phys.*73 (1993)4660.
- [18] R. Pandey and S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 211.
- [19] H. Okuyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57(1998)2257.
- [20] X. Liu, U. Bindley, Y. Sasaki and J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 91(2002) 2859.
- [21] A. Cavus, L.Zeng, M.C. Tamargo, N. Bamvpha, A. Semendy and A. Gray, *J. Appl. Phys.* 68(1996) 3446.

- [22] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi and M. Ikeda, *Electron.Lett.* 32 (1996)552.
- [23] S.J. Chung, Y. Kwon, C.S. Yoon, B.H. Kim, D. Cha, C.D. Kim, W.T. Kim, C.U. Hong, *J. Phys. Chem. Solids*60(1999) 799.
- [24] K. Saito, G. So, T. Tanaka, M. Nishio, Q.X. Guo, H. Ogawa, *Phys. Status Solidi C3* (2006) 2673.
- [25] P. L. Smith and J.E. Martin, *Phys. Lett.* 19 (1965) 541.
- [26] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Michell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53(1996)11425.
- [27] S.Ves, U. Schwarz, N. E. Christensen, K. Syassen and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 9113.
- [28] Y. H. Zhou, A. J. Campbell and D. L. Heinz, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 821.
- [29] J.E. Jaffe and A. C. Hess, *Phys. Rev. B* 48(1993) 7903.
- [30] N. Razik, *J. Mater. Sci.Lett.*6 (1987) 1443.
- [31] C. Kittel, Dunode (1972)
- [32] V. Fock, *Z. phys.* 61 (1930) 126; 62 (1927)795.
- [33] J.C.Slater, *Phys.Rev.* 35(1930) 210
- [34] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, *Des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal* (1992).

Chapitre II

Concepts théoriques

*Théorie de la Fonctionnelle de la
densité DFT*

II.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn[1], est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique. Nous présentons les fondements théoriques de la DFT dans ce chapitre.

II.2. Équation de Schrödinger

Un solide est constitué de deux types de particules : les électrons et les noyaux. Si on désigne par r_1, r_2, \dots, r_k , les coordonnées spatiales des électrons qui constituent le système cristallin et par R_1, R_2, \dots, R_k , celles des noyaux, on peut représenter l'état d'un système par l'équation stationnaire de Schrödinger :

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

où: H est l'Hamiltonien du système

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre)

E : l'énergie totale du système

H est l'opérateur Hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux) et est donné par la relation suivante:

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

T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}$$

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

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}}$$

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

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

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

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

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

Les formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u. a). ($\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$).

Cette équation est très difficile à résoudre, d'où le recours à des approximations.

II.3. Approximations fondamentales

II.3.1. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger plusieurs approximations ont été introduites, la première est celle de Born et Oppenheimer[2] dite adiabatique. Elle suppose que les noyaux sont plus lourds que les électrons et par conséquent leur mouvement est plus lent ou négligeable par rapport à celui des électrons. Son principe est ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à:

- L'énergie cinétique du gaz d'électrons T_e
- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{ee}
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{en} , Soit :

$$H_T = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-3})$$

L'équation obtenue (II-3) est plus simple que l'originale (II-2), mais la difficulté de déterminer les termes V_{ee} correspondants aux interactions électrostatiques entre les différents électrons persiste. Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la

dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree[3].

II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock

En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à considérer que les électrons sont indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et aux noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée:

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad (\text{II-4})$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes:

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Pour corriger ce défaut, Fock[4] a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-5})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle est difficile à appliquer [5].

II.3.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde. L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe, la DFT est basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn 1964 [1] puis celui de Kohn et Sham en 1965 [6]. Elle permet en substance de réduire le problème complexe d'un gaz d'électrons interagissant fortement (en présence de noyaux atomiques).

II.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [6] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques pour le développement des méthodes DFT modernes. Cette approche (DFT) s'applique à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe.

Théorème 1 :

Hohenberg-Kohn ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0 et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$ en chaque point r . L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-6})$$

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le problème qui se pose ici est comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ou non?

Ceci conduit à la formulation du deuxième théorème de Hohenberg-Kohn.

Théorème 2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimale quand une densité électronique quelconque $\rho(r)$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-7})$$

où

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

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

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F(\rho)$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn avec:

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

Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème à régler, comment récrire un formalisme analytique exact de la fonctionnelle $F(\rho)$ pour un système à N électrons interagissants.

II.3.3.2. Equations de Kohn et Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn et Sham, qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn et Sham [6] sont couplées par la densité électronique qui est définie par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-10})$$

φ_i : Fonction d'onde d'un électron i .

Pour l'expansion d'orbitales en termes de bases de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une

meilleure densité ρ à travers un cycle auto-cohérent Kohn et Sham, ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham:

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

Avec :

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

Où le potentiel d'échange et corrélation $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est donné par la fonctionnelle dérivée :

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

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-14})$$

II.3.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation doit tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Malgré l'élégance des équations de Kohn et Sham (KS), cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation E_{xc} . Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange et corrélation repose sur un certain nombre d'approximations dont les principales sont l'approximation de la densité locale LDA et celle du gradient généralisé GGA. Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et ont enregistré d'énormes progrès en la matière.

a. Approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont proposé en 1965 [6], l'approximation de la densité locale (LDA) qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la valeur

locale de $\rho(\vec{r})$, définie en un point \vec{r} , elle dépend faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [7,8].

L'approche de la densité locale[9] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour l'énergie d'échange et de corrélation. Celle-ci est décrite comme suit:

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

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est:

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

Enfin, le terme $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ de la relation (II-16) peut être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation :

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

Où le terme d'échange, terme dit « d'échange de Dirac » et est donné par :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-18})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$, quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [10], Vosko-Wilk-Nussair[11], Perdew-Zunger[12] à l'aide de calculs Monté-carlo quantiques variationnels (*Variational Quantum Monté-Carlo VQMC*) effectués par Ceperley et Alder[13].

b. Approximation du gradient généralisé (GGA):

La plupart des corrections qui ont été introduites à la *LDA* reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison, le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, *generalized Gradient Approximations*), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-19})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

En revanche, il existe plusieurs paramétrisations pour la GGA dont celles de PerdewWang(1991) [14] et Perdew *et al* (1996) [15]. Les versions les plus utilisées sont celles de PerdewWang [16] et Perdew *et al* [17]. Dans ce travail, nous avons préféré la formulation de Wu et Kohen (WC-GGA).

b.1. Approximation PBE-GGA

L'approximation PBE-GGA (Perdew-Burke-ernzerhof) [15] dont l'expression de l'échange est donnée par l'expression :

$$E_{xc}^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] F_x(s) dr \quad (\text{II-20})$$

Avec $F_x(s) = 1 + k \frac{s}{1 + \frac{bs^2}{k}}$ est une fonction du gradient réduit s .

$$\text{Et } s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{sp} k_F} \quad k_F = \sqrt{3\pi^2\rho}$$

Où $k=0.804$ et $b=0.21951$

La fonctionnelle de corrélation est donnée par:

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\mathcal{E}_c^{LDA} + H(r_s, t)] dr \quad (\text{II-21})$$

$$\text{où } H(r_s, t) = \gamma \log \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (\text{II-22})$$

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

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

Toutes les conditions auxquelles satisfont ces paramètres ont été données par Perdew *et al* [17].

b.2. Approximation WC-GGA

Z. Wu et R.E. Cohen (WC)[18] ont proposé une nouvelle approximation GGA de la fonctionnelle d'échange-corrélation, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [15]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport à la LDA et la PBE-GGA pour les paramètres du réseau et le module de compressibilité des solides. La *WC-GGA* est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètres ajustables.

b.3. Approximation EV-GGA

Les deux approximations GGA et LDA sont connues par la sous-estimation de la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due à la corrélation qui est jugé trop simple. Engel et Vosko[19] en considérant la sous estimation du gap énergétique ont construit une nouvelle forme de la GGA capable de mieux reproduire le potentiel d'échange et corrélation. Cette approche conduit à une meilleure séparation de bandes. Cependant, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description efficace de l'énergie d'échange tel que le volume d'équilibre sont en mauvaise concordance avec l'expérience. Cette nouvelle forme EV-GGAs'avère meilleure pour le calcul dugap, mais malheureusement elle demeure insuffisante si on s'intéresse aux calculs de l'énergiefondamentale en fonction des paramètres structuraux.

b.4.Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Tran et Blaha[19] proposent dans leur article publié le 3 Juin 2009 dans *physicalReviewLetters*, une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [20]notée mBJ.Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité pour le calcul des gaps énergétiques par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisées tel que la LDA [6] et la GGA [15]. Le potentiel de Becke-Johnson s'écrit sous la forme :

$$v_{\mathbf{R},\sigma}^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = cv_{\mathbf{R},\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II-23})$$

avec $\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}}^N |\omega_{\mathbf{l}}(\mathbf{r})|^2$ la densité électronique.

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \omega_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \omega_i(\mathbf{r})$$

la densité de l'énergie cinétique.

$V_{\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = -1/(b_1 \sigma(\mathbf{r})) (1 - e^{\sigma(-x_1 \sigma(\mathbf{r}))}) - 1/2 x_1 \sigma(\mathbf{r}) e^{\sigma(-x_1 \sigma(\mathbf{r}))}$ est le potentiel d'échange de Becke et Roussel BR[21], qui avait été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par l'échange du trou.

σ Indique le spin.

La forme proposée pour c est la suivante:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \left\{ \left| \frac{\nabla_{\sigma}(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} \right|^2 d^3 r' \right\}^{1/2} \right)$$

Où α et β sont des paramètres libres et ont comme valeurs -0.012 et 1.023 $\text{bohr}^{-1/2}$ respectivement.

V_{cell} est le volume d'une cellule unitaire.

Généralement, le gap augmente avec le paramètre c . Plus de détails sur ce potentiel sont mentionnés dans la référence [21].

II.3.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (II-12) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham.

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-24})$$

où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de la base et les C_{ij} sont les coefficients du développement en série de $\psi_i(\vec{r})$. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.1. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II-25})$$

Où H représente l'hamiltonien et S est la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales

occupées(II-11). Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-26})$$

Où i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après :

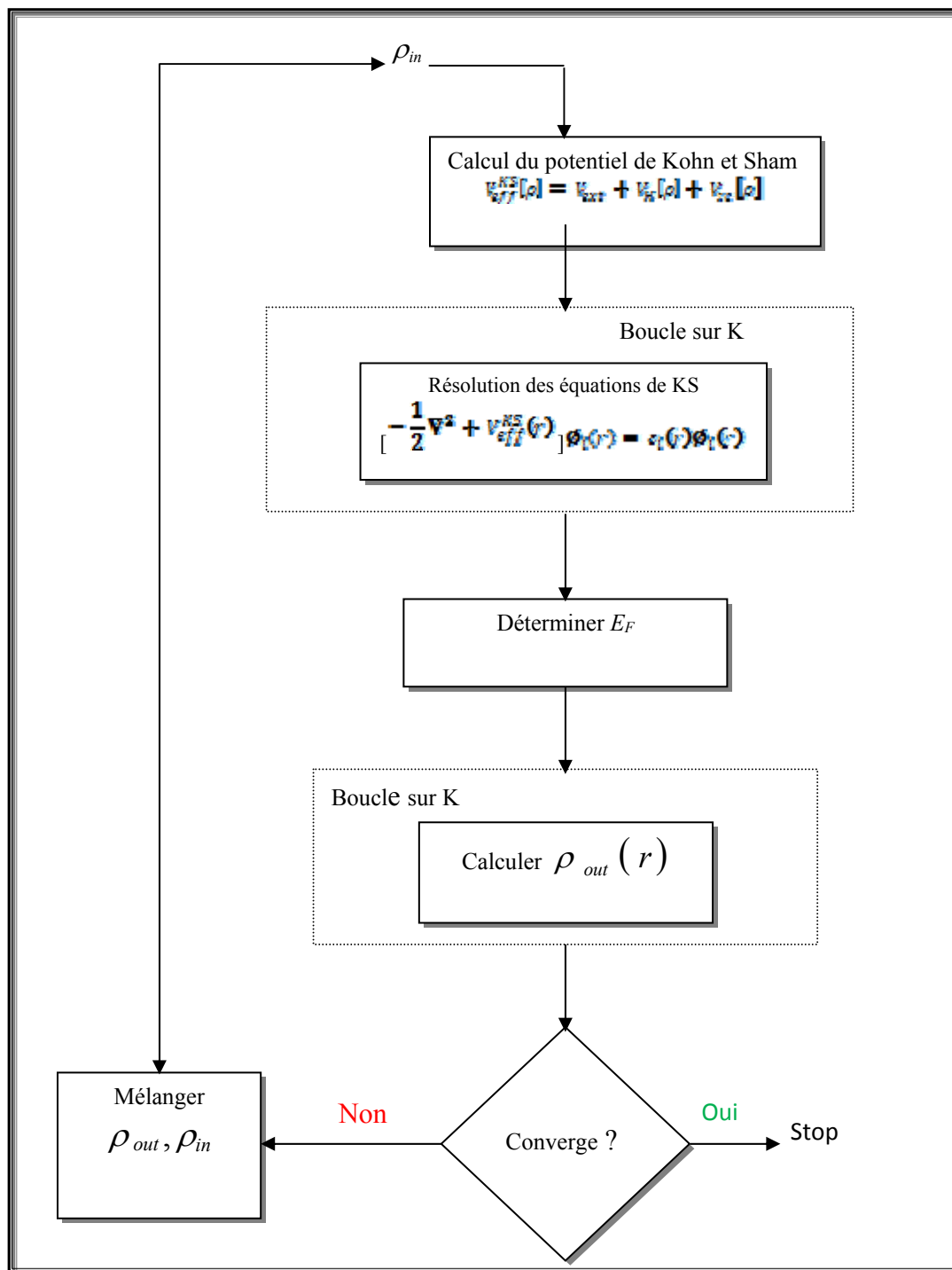


Figure II-1 : Diagramme du calcul auto-cohérent de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Références

- [1]P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136(1964)864.
- [2]M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [3]D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24(1928)89.
- [4]V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126; 62 (1930) 795.
- [5]N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [6]W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. A140(1965) 1133.
- [7]A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [8]J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh, Phys. Rev. B 46(1992) 6671.
- [9]R. M. Dreizler and J. da Provincia, (1985) (Plenum, NewYork)
- [10]E. P. Wigner, Trans. R. Faraday Soc.34(1938) 678.
- [11]S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58(1980) 1200.
- [12]J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23(1981) 5048.
- [13]D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45(1980) 566.
- [14]J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996) 3865.
- [15]J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33(1986) 8800.
- [16]J. P. Perdew, AcademieVerlag, Berlin, P 11(1991).
- [17]Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73(2006) 235116.
- [18]E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47(1993) 13164.
- [19]F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett 102(2009) 226401.
- [20]A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124(2006) 221101
- [21]D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B83 (2011) 195134.

Chapitre III

Méthode des Ondes Planes

Augmentées et Linéarisées FP-LAPW

Code de simulation WIEN2K

III.1. Introduction

Les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées méthodes de premier principe, parmi lesquelles nous pouvons citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1, 2], utilisables par exemple pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

III.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) (linearized augmented plane wave) [7,8], développée par Andersen [9], est fondamentalement une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [10, 4]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

III.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [4] a proposé la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) dans laquelle il a proposé une étape radicale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc dans cette région qui est définie par des sphères «*Muffin-Tin*» (*MT*) de rayon R_a , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales "solution de l'équation de Schrödinger". La deuxième région c'est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure III-1)

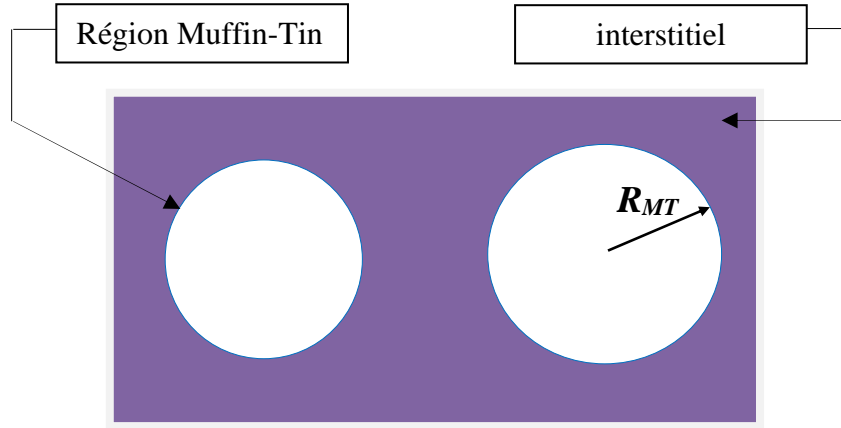


Figure III-1 : Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».

La fonction d'onde s'écrit:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

où R_{MT} est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques, Y_{lm} sont les harmoniques sphériques, $U_l(r)$ est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et est donnée par:

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

où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin. Les fonctions radiales définies par l'équation (III-2) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [11]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement.

Pour assurer la continuité de la fonction $\psi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs:

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad \text{(III-4)}$$

où l'origine est pris au centre de la sphère.

R_α est le rayon de la sphère.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW . Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). La méthode APW , ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[12] et par Andersen[13]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie \dot{U}_l , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.2.2. Principe de la méthode LAPW

La méthode $LAPW$ [7, 8] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode $LAPW$, les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode APW avec E_l fixe (Equation. III-3). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{(III-5)}$$

Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode (FP-LAPW):

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

où les B_{lm} sont les coefficients du développement de la dérivée de la fonction U_l par rapport à l'énergie tels que les coefficients A_{lm} pour les fonctions U_l .

Dans la méthode LAPW, nous utilisons toujours des ondes planes dans la région interstitielle, par contre à l'intérieur de la sphère, nous utilisons des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III-7})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique énergétique.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de l'énergie est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement.

Les ondes planes augmentées et linéarisées forment une base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, nous pouvons généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubler[14] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh[15] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie *cut-off* des ondes planes.

III.2.3. Rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions d'ondes augmentées $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, et elles sont strictement confinées dans la sphère MT . Mais cette condition n'est pas satisfaite, sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat du paramètre E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisie le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III.2.4. Développement en orbitales locales

Le principe de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [13]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales d [16,17] et les métaux de transition [18,19]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur.

III.2.4.1. La méthode LAPW+LO

La méthode LAPW avec orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [15] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad \text{(III-8)}$$

où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.2.4.2.Méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh[15] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée: APW+lo et correspond à une base indépendante de l'énergie et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-9)}$$

- Des orbitales locales, mais d'un type différent de celui de la méthode LAPW+LO:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-10)}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$

desmétaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [20].

III.2.4.3. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [21] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potentiel* »

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-11)}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-12)}$$

III.3. Code de calcul Wien2k

Une implémentation réussie de la méthode FP-LAPW est le programme *Wien2k*, un code développé par Blaha *et al* [22]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [23,24], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [25], les oxydes non ferromagnétiques [26] et même les molécules [27].

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

NN: est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de *Brouillin*.

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie

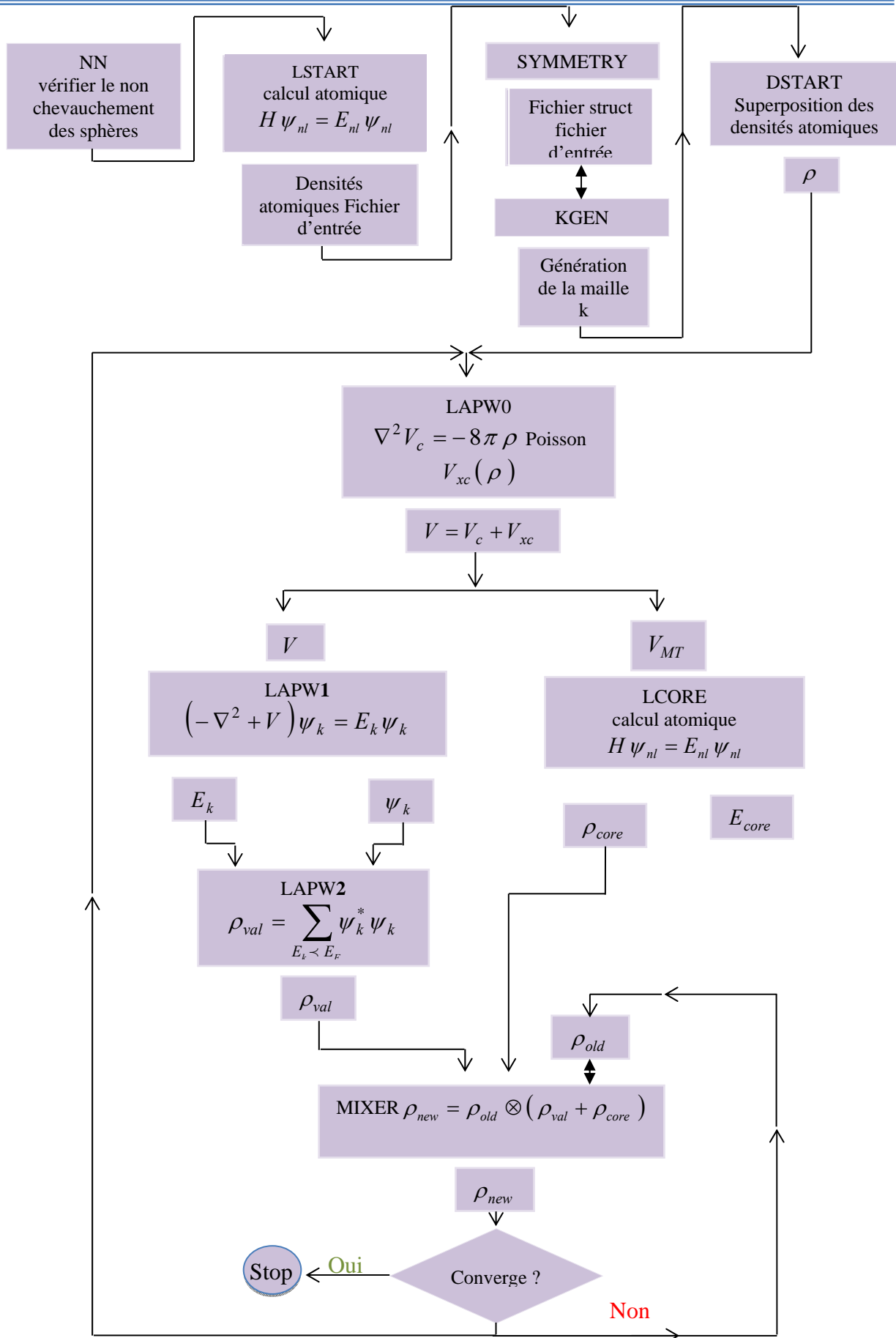


Figure III-2 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Référence

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940)1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937)846.
- [5] J. Koringa, Phys.13 (1947)392.
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev.124 (1961)1786.
- [7] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [8] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 7451.
- [9] R. El Ouenzerfi, S. Ono, A. Quema, M. Goto, N. Sarukura, T. Nishimatsu, N.Terakubo, J. Appl. Phy.96 (2004) 7655.
- [10] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1 (1964)35.
- [11] V. Heine and M. J. G. Lee, Phys. Rev. Lett 27 (1970)811.
- [12] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [13] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975)3060.
- [14] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [15] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [16]D.J. Singh, Phys. Rev. B 44 (1991) 7451.
- [17]S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [18] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [19] D.J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [20] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64 (2001)195134.
- [21] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. 212 (1979) 662.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [23] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52 (1989)153.
- [24] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75 (1995)3545.
- [25] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42 (1990)2051.
- [26] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81 (1996)545.
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.74 (1995)1387.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés binaires ZnTe, ZnSe, MgTe, MgSe et des alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$, $MgSe_yTe_{1-y}$ et $ZnSe_yTe_{1-y}$. Nous terminons ce chapitre par l'étude des mêmes propriétés des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ étant donné que ces derniers sont formés des composés binaires.

IV.2. Définition d'un alliage

Un alliage est défini comme étant un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, cependant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment les semi-conducteurs. Les techniques modernes développées telle que la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'avantage de ces alliages étend le domaine d'application optoélectronique grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques.

IV.3. Les alliages semi-conducteurs

L'intérêt de l'étude des semi-conducteurs est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser de nouveaux alliages. Nous savons par exemple obtenir des alliages binaires, ternaires, ou quaternaires et qui sont identifiés de la façon suivante:

IV.3.a. Alliage binaire

Il est constitué de deux éléments A et B sous la forme AB . Les quatre alliages binaires qui constituent notre quaternaire sont: ZnSe, ZnTe, MgSe et MgTe.

IV.3.b. Alliage ternaire

Ce type d'alliages est composé de deux éléments binaires AB et AC , l'alliage formé peut être soit:

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

Ces alliages sont caractérisés par le coefficient stœchiométrique. Ce paramètre permet de faire varier de façon continue les propriétés du matériau, en particulier son gap et son paramètre cristallin qui caractérise la dimension de la maille élémentaire du réseau cristallin. Les alliages ternaires qui dérivent de notre alliage étudié sont : $ZnSe_yTe_{1-y}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_yTe_{1-y}$.

IV.3.c. Alliage quaternaire

Il est également possible d'élaborer des composés quaternaires qui sont constitués de quatre éléments binaires. Ces alliages peuvent être soit:

- solutions quadratiques de la forme : $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$
- Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :
 - Des solutions purement anioniques : $AB_xC_yD_{1-x-y}$
 - Des solutions purement cationiques : $A_xB_yC_{1-x-y}D$

L'avantage des alliages quaternaires par rapport aux alliages binaires et ternaires réside dans la possibilité d'ajuster de manière quasiment indépendante leur paramètre de maille et l'énergie de la bande interdite en variant les deux compositions x et y . Il est donc théoriquement facile d'obtenir l'énergie de bande interdite désirée tout en maintenant l'accord de maille avec le substrat. L'alliage quaternaire étudié dans cette thèse est une solution quadratique: $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$. Les quatre composés binaires qui constituent notre alliage quaternaire sont: ZnSe, ZnTe, MgSe, MgTe. Ils sont obtenus pour les valeurs de x et y égales à 0 et 1, ZnTe($x = 0, y = 0$) ; ZnSe ($x = 0, y = 1$), MgTe ($x = 1, y = 0$) et MgSe ($x = 1, y = 1$). En permutant x et y entre la concentration 0 et 1, nous obtenons ces quatre binaires. Pour avoir les alliages ternaires et quaternaires, nous prenons des concentrations appartenant à l'intervalle 0-1. Nous avons choisi les concentrations: 0,25, 0,50 et 0,75, un choix qui nous a donné 12 alliages ternaires et 9 quaternaires. Nous aurons donc 21 alliages classifiés comme suit:

Tableau IV-1: Classification des alliages $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$.

x	y	L'alliage	Classification de l'alliage
0	0	ZnTe	Alliage binaire
0	0,25	$ZnSe_{0,25}Te_{0,75}$	Alliage ternaire anionique
0	0,50	$ZnSe_{0,5}Te_{0,5}$	Alliage ternaire anionique
0	0,75	$ZnSe_{0,75}Te_{0,25}$	Alliage ternaire anionique
0	1	ZnSe	Alliage binaire
0,25	0	$Zn_{0,75}Mg_{0,25}Te$	Alliage ternaire cationique
0,25	0,25	$Zn_{0,75}Mg_{0,25}Se_{0,25}Te_{0,75}$	Alliage quaternaire quadratique

0,25	0,50	$Zn_{0,75}Mg_{0,25}Se_{0,50}Te_{0,50}$	Alliage quaternaire quadratique
0,25	0,75	$Zn_{0,75}Mg_{0,25}Se_{0,75}Te_{0,25}$	Alliage quaternaire quadratique
0,25	1	$Zn_{0,75}Mg_{0,25}Se$	Alliage ternaire cationique
0,50	0	$Zn_{0,50}Mg_{0,50}Te$	Alliage ternaire cationique
0,50	0,25	$Zn_{0,50}Mg_{0,50}Se_{0,25}Te_{0,75}$	Alliage quaternaire quadratique
0,50	0,50	$Zn_{0,50}Mg_{0,50}Se_{0,50}Te_{0,50}$	Alliage quaternaire quadratique
0,50	0,75	$Zn_{0,50}Mg_{0,50}Se_{0,75}Te_{0,25}$	Alliage quaternaire quadratique
0,50	1	$Zn_{0,50}Mg_{0,50}Se$	Alliage ternaire cationique
0,75	0	$Zn_{0,25}Mg_{0,75}Te$	Alliage ternaire cationique
0,75	0,25	$Zn_{0,25}Mg_{0,75}Se_{0,25}Te_{0,75}$	Alliage quaternaire quadratique
0,75	0,50	$Zn_{0,25}Mg_{0,75}Se_{0,50}Te_{0,50}$	Alliage quaternaire quadratique
0,75	0,75	$Zn_{0,25}Mg_{0,75}Se_{0,75}Te_{0,25}$	Alliage quaternaire quadratique
0,75	1	$Zn_{0,25}Mg_{0,75}Se$	Alliage ternaire cationique
1	0	$MgTe$	Alliage binaire
1	0,25	$MgSe_{0,25}Te_{0,75}$	Alliage ternaire anionique
1	0,50	$MgSe_{0,50}Te_{0,50}$	Alliage ternaire anionique
1	0,75	$MgSe_{0,75}Te_{0,25}$	Alliage ternaire anionique
1	1	$MgSe$	Alliage binaire

IV.4. Détails de calcul

Le but de ce travail est l'étude des propriétés physiques des alliages binaires, ternaires et quaternaires en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)[1] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[2] et implémentée dans le code *Wien2k*[3]. Le potentiel

d'échange et de corrélation a été calculé par l'approximation du gradient généralisée développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA)[4]. D'autre part, pour le calcul des propriétés électroniques, en plus de l'approximation PBE-GGA, l'approximation mBJ développée par Becke et Johnson (modified Becke-Johnson)[5-7] a été également utilisée. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions, une région composée de sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (*Muffin-tin* sphères) de rayon R_{MT} , et une région interstitielle (la région entre les sphères). La valeur du rayon *Muffin-tin* R_{MT} a été fixée à 2.2, 2.1, 2.2, 2.3 a.u. pour Zn, Mg, Se, Te, respectivement. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères *Muffin-tin* jusqu'à $l=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{MT}K_{max}=8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT , K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). Le nombre des points spéciaux dans la première zone de Brillouin est 47 pour les binaires et 38 pour les alliages. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de 0.1 mRyd.

IV.5. Résultats et discussions

IV.5.1. Composés binaires

IV.5.1.1. Propriétés structurales des composés binaires

La structure adoptée par les composés binaires ZnSe, ZnTe est la structure zinc blende. La première étape dans les calculs ab-initio consiste à déterminer les paramètres structuraux d'équilibre du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés physiques (stabilité des phases, électroniques, optiques, etc...). La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés à l'équation d'état de Murnaghan[8] qui est donnée par l'expression suivante:

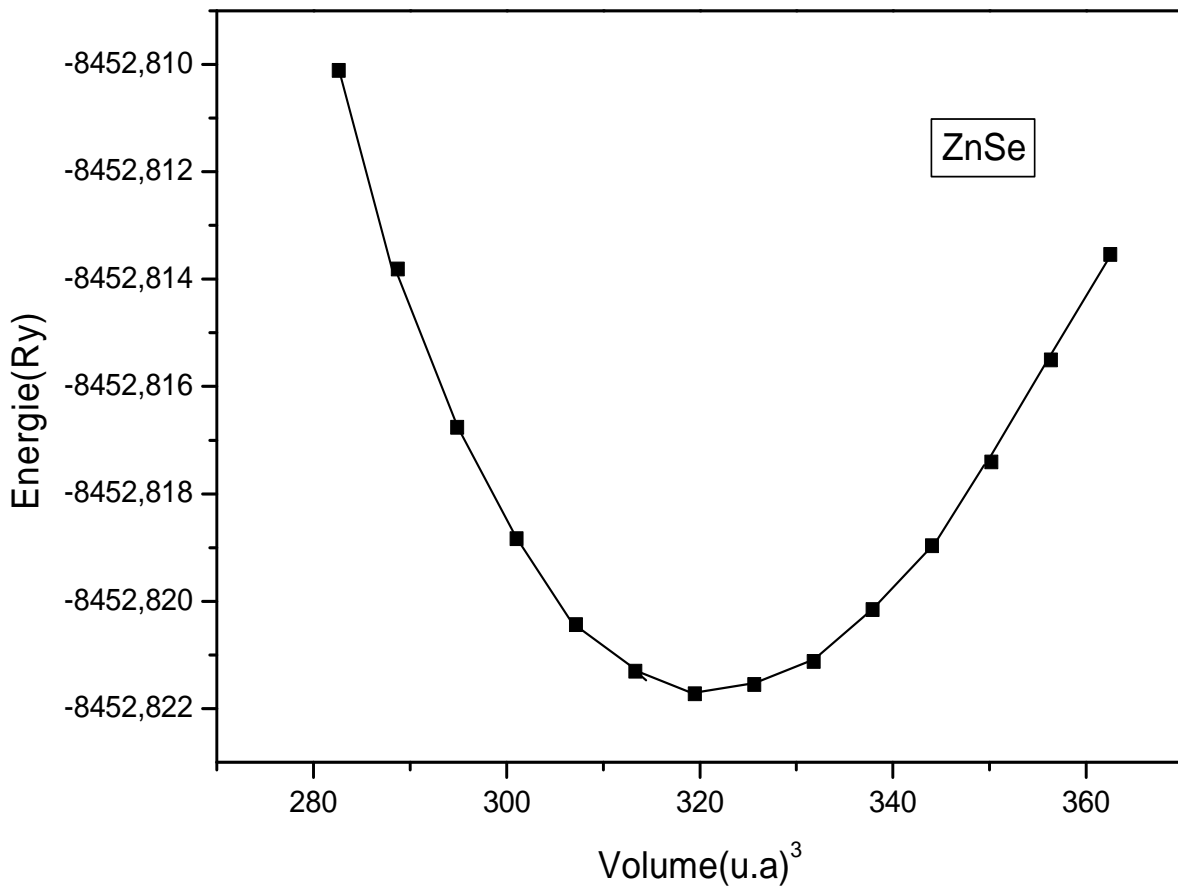
$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} - 1 \right] + cste \quad (\text{IV-1})$$

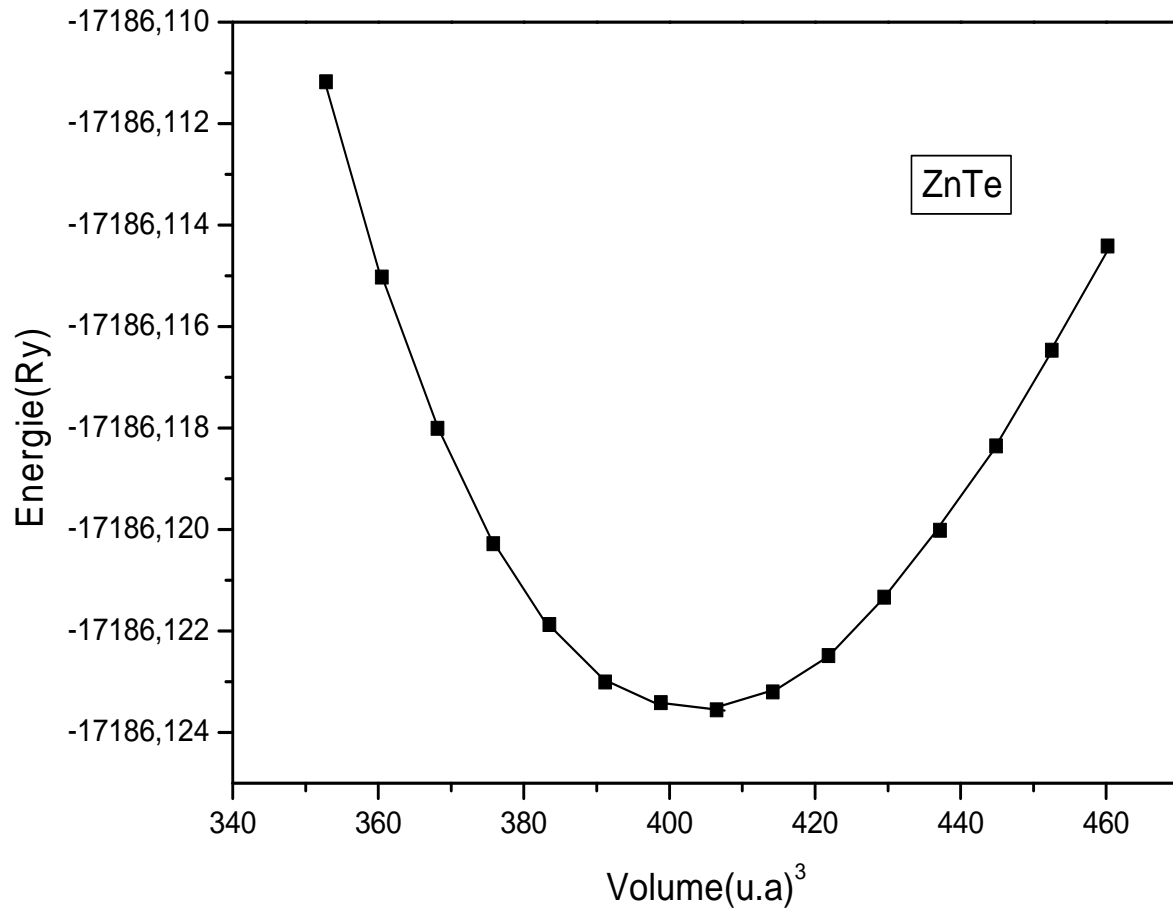
B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compressibilité B_0 est déterminé par l'équation :

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

Les figures suivantes **IV-1** et **IV-2** illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires ZnSe et ZnTe.

Figure IV-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnSe.



FigureIV-2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé ZnTe.

Les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont rassemblés dans le tableau IV-2.

Tableau IV -2: Paramètre du réseau (en Å), module de compressibilité (en GPa), et sa dérivée pour les composés ZnSe et ZnTe.

	Paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$			Module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$		
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
ZnSe	5.753	5.668 ^a	5.635 ^a , 5.666 ^d	57.108	64.7 ^e	63.9 ^f , 67.32 ^d
ZnTe	6.208	6.103 ^a	6.074 ^a , 6.198 ^b , 6.054 ^c	43.537	50.9 ^j	51.75 ^e , 47.7 ^h

^aRef[9], ^bRef[10], ^cRef[11], ^dRef[12], ^eRef[13], ^fRef[14], ^jRef[15], ^hRef[16].

Pour les deux autres composés binaires étudiés MgSe et MgTe, nous avons étudié leur stabilité de phase, étant donné qu'ils peuvent adopter plusieurs phases selon les conditions de pression dans lesquelles ils se trouvent. Il a été démontré théoriquement que, pour les solides binaires, il existe un spectre dense de polymorphes encore inconnus qui se situent dans une gamme énergétiquement étroite au-dessus de leurs états de phase, avec de très petites différences d'énergie totale entre différents polymorphes [17,18]. Entre autre, ces composés peuvent cristalliser dans la structure NaCl (B₁), zinc blende (B₃) ou la structure wurtzite (B₄). Pour enrichir notre étude, nous avons considéré d'autres phases à savoir NiAs (B₈), CsCl (B₂), β-BeO, 5-5 et TiP. La structure β-BeO est située énergétiquement entre les structures wurtzite et zinc-blende comme a été prédit par Santhong et al [19] pour le composé MgO. Les coordonnées des positions atomiques pour les structures optimisées sont données dans le tableau IV-3.

Tableau IV -3: Positions atomiques et groupe d'espace des structures étudiées.

Structure type	Groupe d'espace	Positions atomiques
Zinc blende (B ₃) Se(1/4, 1/4, 1/4)	216 (F-43mc)	Mg (0, 0, 0)
Wurtzite (B ₄) Mg(2/3, 1/3, 0) Se(1/3, 2/3, u+1/2) Se(2/3, 1/3, u) ; u≅0.378	186 (P63mc)	Mg (1/3, 2/3, 0.5)
NiAs (B ₈) Mg(0, 0, 1/2) Se(1/3, 2/3, 1/4) Se(2/3, 1/3, 3/4)	194 (P63/mmc)	Mg (0, 0, 0)

CsCl (B2) Se(1/2, 1/2, 1/2)	221 (Pm-3m)	Mg (0,0,0)
NaCl (B1) Se(1/2, 1/2, 1/2)	225 (Fm-3m)	Mg (0,0,0)
β -BeO Mg(0.1744, 0.8256, 0.5) Mg(0.3256, 0.3256, 0) Mg(0.6744, 0.6744, 0) Se(0.8128, 0.8128, 0.5) Se(0.1872, 0.1872, 0.5)	136 (P42/mnm)	Mg(0.8256, 0.1744, 0.5)
5-5 structure	194 (P63/mmc)	Mg (1/3, 2/3, 1/4) Se ((1/3, 2/3, 3/4)
TiP structure Se(0, 0, 0) Se(1/3, 2/3, 3/4)	194 (P63/mmc)	Mg (1/3, 2/3, 0.117)

Les figures (IV-3) et (IV-4) montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés MgSe et MgTe pour toutes les phases considérées. La phase stable pour chaque composé est celle ayant l'énergie totale la plus faible. Il apparaît à travers ces courbes, que les calculs GGA ont donné la phase wurtzite (B4) comme phase stable pour ces matériaux. Cependant, nous remarquons que les phases wurtzite et zinc-blende sont très proches du point de vue énergie totale, pour MgTe les courbes sont presque confondues. Pour cette raison, ces matériaux ont été étudiés dans la phase zinc-blende dans la majorité des travaux publiés [20]. Ainsi des études expérimentales ont montré que le composé MgTe adopte la structure hexagonale wurtzite [21, 22]. Egalement, cette phase a été montrée dans des travaux théoriques basées sur l'approximation GGA [23], ce qui est en accord avec nos résultats. Pour le composé MgSe, nos résultats concordent avec ceux de Gökoğlu *et al* [24] et Pandey *et al* [25] utilisant la méthode PAW (Projector Augmented Waves Potentials) dans le cadre de l'approximation GGA et des calculs Hartree-Fock, respectivement. Egalement, nos résultats concordent avec ceux de l'expérience [26]. D'autre part, la structure wurtzite de MgSe a été observée après le recuit de films minces évaporés par bombardement d'électrons [27]. Il est clair d'après les figures citées IV-3 et IV-4, que les couples NaCl-NiAs et wurtzite-zinc-blende ont des volumes d'équilibre proches ainsi que leurs énergies d'équilibre, ceci est lié au mécanisme de liaison dans ces structures. Les structures zinc-blende et wurtzite ont la coordination 4, par contre NaCl et NiAs ont la coordination 6. La similitude du mécanisme de liaison dans ces structures conduit à des énergies totales identiques. Les structures CsCl (B2), 5-5 et TiP sont des structures à haute pression.

Pour déterminer les propriétés d'équilibre pour les matériaux étudiés dans les différentes phases, nous avons ajusté les courbes obtenues à l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont rassemblés dans les tableaux IV-4 et IV-5. Nous avons aussi inclus dans ces tableaux les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques afin de les confronter à nos résultats. Pour les structures wurtzite et NiAs, ayant une symétrie hexagonale et β -BeO ayant une symétrie tétragonale, en plus de l'optimisation du volume, nous avons également optimisé le rapport c/a et le paramètre interne u .

Figure IV-3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases zinc blende, wurtzite, NaCl, NiAs, β -BeO, 5-5, TiP et CsCl pour MgSe.

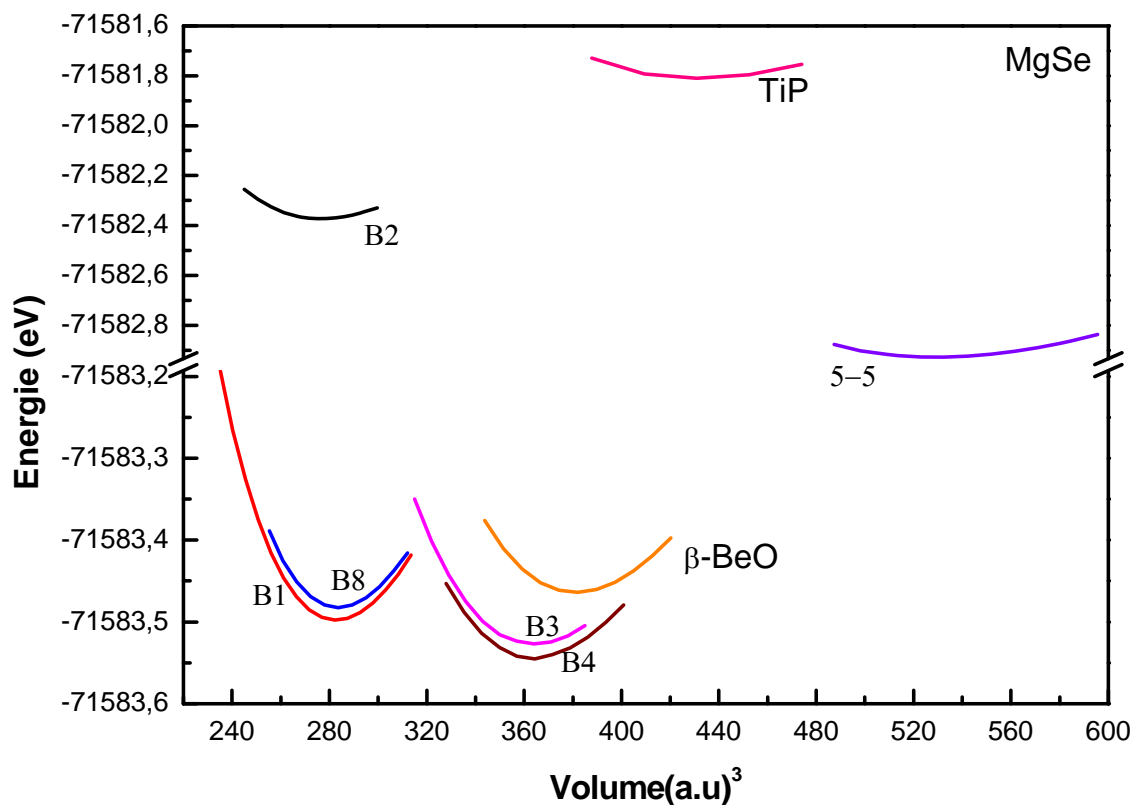


Figure IV-4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les phases zinc blende, wurtzite, NaCl, NiAs, β -BeO, 5-5, TiP et CsCl pour MgTe

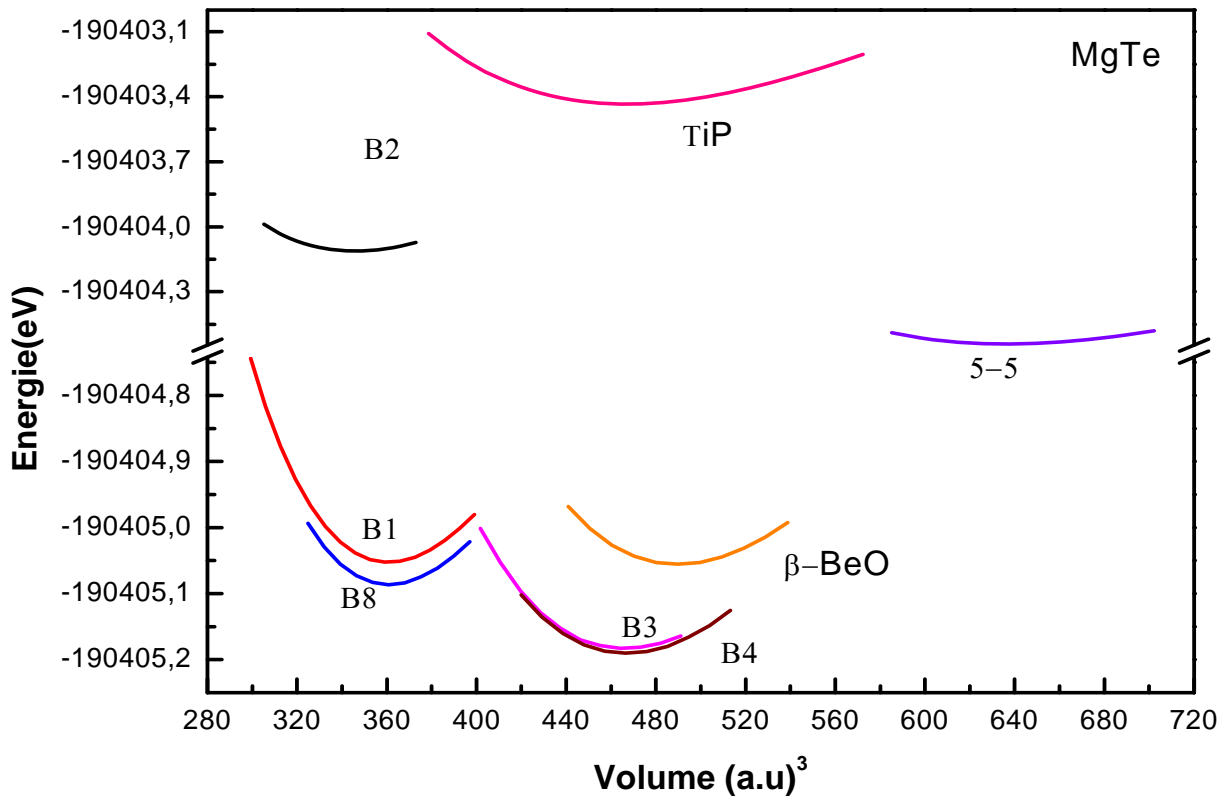


Tableau IV-4: Paramètre du réseau (en Å), rapport c/a , paramètre interne (en Å), module de compressibilité (en GPa), sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie d'équilibre E_0 (eV) des différentes phases considérées pour le composé MgSe.

	a	c	c/a	u	B	B'	E_0
NaCl (B1)							
Ce travail	5.512				60.203	3.969	-71583.497
Exp[10]]	5.47				62.8±1.6	4.1±0.1	
Ref[49]	5.52				68.4	3.79	
Ref[39]	5.51				61.0	4.14	
Ref[23]	5.46				65.0	3.90	
Ref[46]	5.401				68.3	4.15	
CsCl (B2)							
Ce travail	3.448				56.983	4.120	-71582.372
Ref[39]	3.45				58.9	4.20	
Exp[10]	3.44				63.7	4.04	
Ref[24]	3.44				62.5	4.10	
Zinc-blende (B3)							
Ce travail	5.998				44.445	4.33	-71583.526
Ref[39]	5.99				45.30	4.17	
Ref[46]	5.886				50.5	4.02	
Ref[49]	6.02				48.1	4.17	
Ref[24]	5.98				47.8	4.04	
Exp[40]	5.89						
Wurtzite (B4)							
Ce travail	4.251	6.889	1.620	0.3769	45.077	4.795	-71583.545
Ref[39]	4.28	6.76	1.578		43.9	4.32	
Ref[49]	4.24	6.98	1.648		50.8	3.55	
Ref[24]	4.24	6.84	1.614		50.0	3.94	
Exp[50]	4.15	6.73	1.622				
NiAs (B8)							
Ce travail	3.879	6.447	1.661	0.3706	59.694	4.099	-71583.482
Ref[39]	3.88	6.42	1.655		61.5	4.28	
Ref[24]	3.87	6.47	1.674		65.1	4.11	
Ref[23]	3.82	6.37	1.667		67.0	4.15	
β -BeO							
Ce travail	7.246	4.304	0.594		42.807	4.180	-71583.463
5-5Structure							
Cetravail	4.314	9.728	2.254		28.680	4.248	-71582.928
TiPstructure							
Cetravail	4.248	16.342	3.846		33.268	4.614	-71581.809

Tableau IV-5: Paramètre du réseau (en Å), rapport c/a , paramètre interne (en Å), module de compressibilité (en GPa), sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie d'équilibre E_0 (en eV) des différentes phases considérées pour le composé MgTe.

	a	c	c/a	u	B	B'	E_0
NaCl (B1)							
Ce travail	5.980				45.795	4.089	-190405.052
Ref[39]	5.98				46.3	4.34	
Ref[46]	5.86				52.0	4.10	
Ref[24]	5.92				54.5	4.04	
Ref[52]	5.84				53.3	4.35	
Ref[23]	5.90				51.0	4.35	
CsCl (B2)							
Ce travail	3.714				45.115	4.071	-190404.112
Ref[39]	3.71				45.9	4.28	
Ref[24]	3.68				49.5	4.20	
Zinc-blende (B3)							
Ce travail	6.512				33.519	4.604	-190405.183
Ref[39]	6.51				34.1	4.30	
Ref[46]	6.38				38.7	3.89	
Ref[24]	6.44				38.0	3.96	
Ref[23]	6.39				38.0	3.79	
Exp[20]	6.36						
Wurtzite (B4)							
Ce travail	4.617	7.494	1.623	0.3765	34.656	3.367	-190405.190
Ref[39]	4.61	7.48	1.620		34.0	4.32	
Ref[24]	4.53	7.41	1.635		42.8	3.82	
Ref[23]	4.53	7.38	1.629		38.0	4.04	
Exp[21]	4.55	7.39	1.625				
Exp[20]	4.54	7.39	1.627				
NiAs (B8)							
Ce travail	4.238	6.876	1.622	0.376	45.998	4.201	-190405.087
Ref[39]	4.23	6.86	1.620		47.5	4.37	
Ref[24]	4.18	6.84	1.635		58.3	3.89	
Ref[23]	4.16	6.77	1.628		53.0	4.28	
Exp[21]					6.0.6±5.4	4.1±0.3	
β -BeO							
Ce travail	7.880	4.675	0.593		32.372	4.182	-190405.055
5-5 structure							
Ce travail	4.693	9.889	2.107		23.113	4.329	-190404.540
TiPstructure							
Ce travail	4.338	16.980	3.914		29.298	4.069	-190403.433

Il a été constaté à travers les résultats obtenus concernant les paramètres du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, que pour toutes les structures étudiées, nos valeurs trouvées pour ces grandeurs sont en bonne concordance avec celles obtenues théoriquement. Cependant, comparées aux données expérimentales disponibles dans la littérature, nos valeurs sont légèrement surestimées, ce qui est un comportement général de la GGA.

IV.5.1.2. Transitions de phase

En appliquant une pression à un matériau cristallin, une nouvelle phase ou phases cristallines apparaissent dans le matériau et la stabilité relative de deux ou plusieurs structures cristallines nécessite naturellement des prédictions extrêmement précises. Sous l'action d'une pression, les distances inter atomiques sont réduites, les forces entre atomes sont modifiées et l'énergie libre de l'arrangement atomique change. Pour une certaine pression, le matériau change son arrangement atomique en ayant une énergie libre minimale, nous disons que le matériau a changé de phase où il a transité d'une phase à une autre. Pour discuter de la stabilité des structures cristallines et de la transition de phase induite par la pression, il est théoriquement essentiel de calculer l'énergie libre de Gibbs, qui est définie comme suit: $G = E + pV - TS$. Puisque nos calculs sont effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) c'est-à-dire la température T est égale à 0 K, l'énergie libre se réduit à l'enthalpie $H = E + pV$. Pour une pression donnée, une structure stable est celle pour laquelle l'enthalpie a sa valeur la plus basse. La pression de transition est celle où les enthalpies de deux structures différentes sont égales.

Nous représentons sur les figures (IV-5) et (IV-6), les variations des enthalpies en fonction de la pression pour les différentes structures considérées pour les composés MgSe et MgTe. Les résultats des pressions de transition de phase calculées sont énumérés dans le tableau (IV-6) qui contient également les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Pour le composé MgTe, la pression de transition calculée de la phase wurtzite à NiAs est en excellent accord avec les résultats expérimentaux de Li *et al*[23] et les calculs GGA de Gökoğlu *et al*[24]. Les valeurs de pression de transition obtenues pour MgS et MgSe sont des prédictions et peuvent être utiles pour des recherches futures sur ces matériaux.

Tableau IV-6: Pressions de transition calculées pour les composés binaires étudiés

P _t (GPa)			
	Ce travail	Autres calculs.	Exp.
MgSe			
(B4→B1)	0.45		
(B4→B2)	22.29		
(B4→B8)	0.80		
(B3→B1)	0.32		
MgTe			
(B4→B8)	1.16	1.1 ^a	1-3.5 ^b
(B4→B1)	1.4		
(B4→B2)	11.86		
(B3→B1)	1.21		

^aRef [24], ^bRef[23].

Figure IV-5: Enthalpie calculée en fonction de la pression pour les structures étudiées de MgSe.

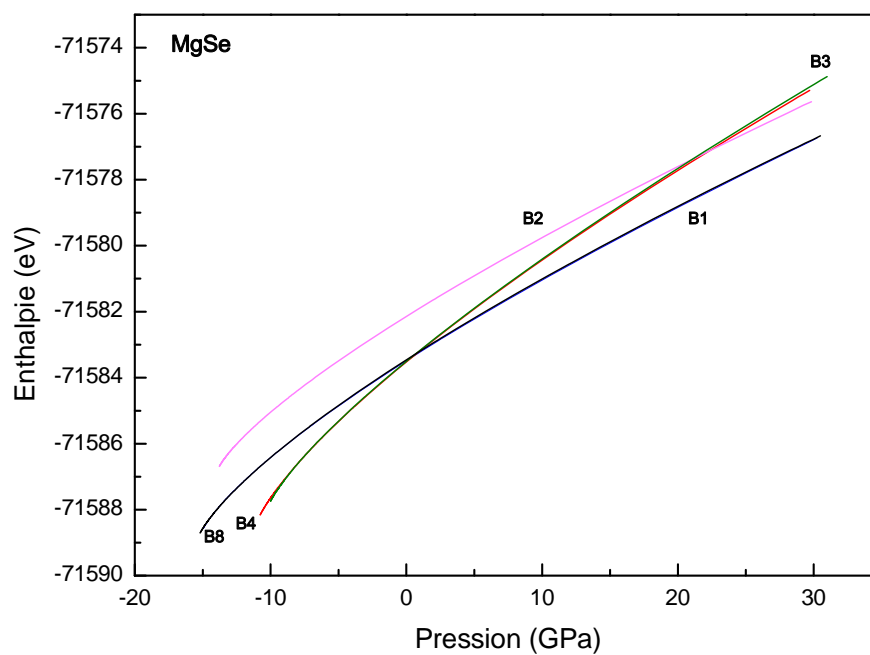
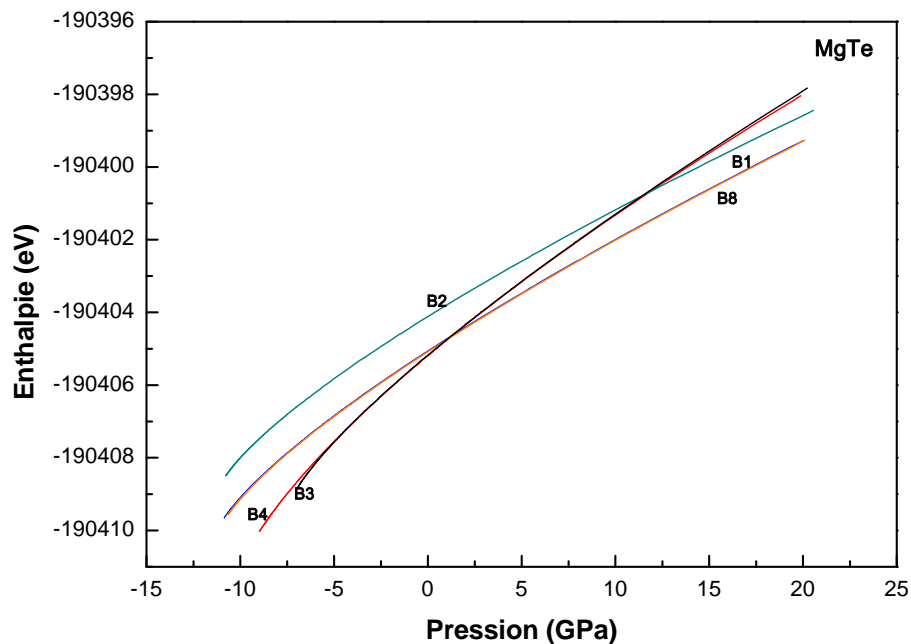


Figure IV-6: Enthalpie calculée en fonction de la pression pour les structures étudiées de MgTe.



IV.5.1.3. Propriétés électroniques

Nous étudions dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires. Cette étude est focalisée sur le calcul des structures de bande afin de déterminer les gaps énergétiques des matériaux étudiés dans les différentes structures considérées. La nature et la valeur du gap est importante dans les applications technologiques. En physique du solide, les bandes d'énergies donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k . A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, ces propriétés électroniques comprennent les structures de bandes, et les densités d'états.

Dans notre étude, nous calculons les bandes d'énergies des composés binaires MgSe, MgTe, ZnSe et ZnTe le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations PBE-GGA et mBJ. Cette dernière a été introduite dans nos calculs en plus de la PBE-GGA dans le but d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques sachant que l'approximation mBJ donne des valeurs comparables à celles de l'expérimental. Les calculs PBE-GGA sont bien connus par leur sous-estimation des gaps d'énergie pour la plupart des semi-conducteurs et des isolants [28, 29]. La méthode mBJ est conçue pour résoudre ce problème. Elle a montré pour une variété de semi-

conducteurs que les gaps obtenus sont nettement meilleurs que ceux calculés par l'approximation GGA comparativement aux données expérimentales correspondantes [7]. Les composés ZnSe et MgSe, dans la structure zinc-blende, possèdent un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . Pour les composés MgSe et MgTe, étudiés dans plusieurs phases, possèdent différents types de gap selon la structure considérée. Ils adoptent un gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) dans les structures wurtzite, zinc-blende, β -BeO et TiP par contre un gap indirect ($\Gamma \rightarrow X$), ($\Gamma \rightarrow K$) et ($\Gamma \rightarrow M$) est observé pour les structures NaCl, NiAs et 5-5, respectivement. Ces composés ont un comportement métallique dans la structure CsCl. Les figures IV-7 et IV-8 montrent les structures de bande des composés ZnSe, ZnTe, MgSe et MgTe dans la structure zinc-blende en utilisant l'approximation mBJ, du fait que les profils des courbes sont similaires avec de petites différences. Les résultats numériques des gaps énergétiques obtenus pour ces composés relativement aux structures considérées sont rassemblés dans le tableau IV-7, ils sont comparés à d'autres travaux expérimentaux et théoriques publiés.

Il est clair d'après ce tableau, que les gaps calculés par l'approximation PBE-GGA sont sous-estimés comparativement à ceux déterminés expérimentalement, ceci est un comportement bien connu de la PBE-GGA [7]. En appliquant l'approximation mBJ, nous constatons clairement que les valeurs des gaps sont améliorées et qui se rapprochent des valeurs expérimentales. Donc l'approximation mBJ a résolu le problème lié aux gaps calculés par la DFT et ainsi constitue un outil efficace pour le calcul des gaps énergétiques des semi-conducteurs [24, 39].

Figure IV-7: Structure de bande des composés ZnSe et ZnTe en utilisant l'approximation mBJ.

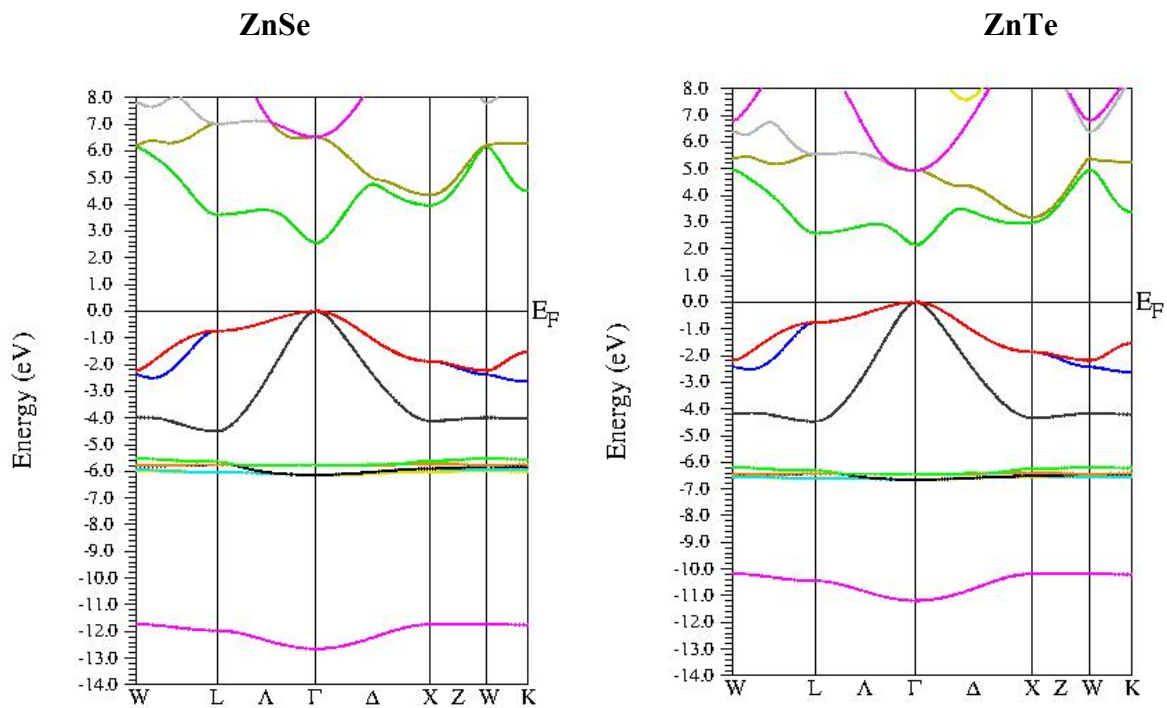


Figure IV-8: Structure de bande des composés MgSe et MgTe en utilisant l'approximation mBJ.

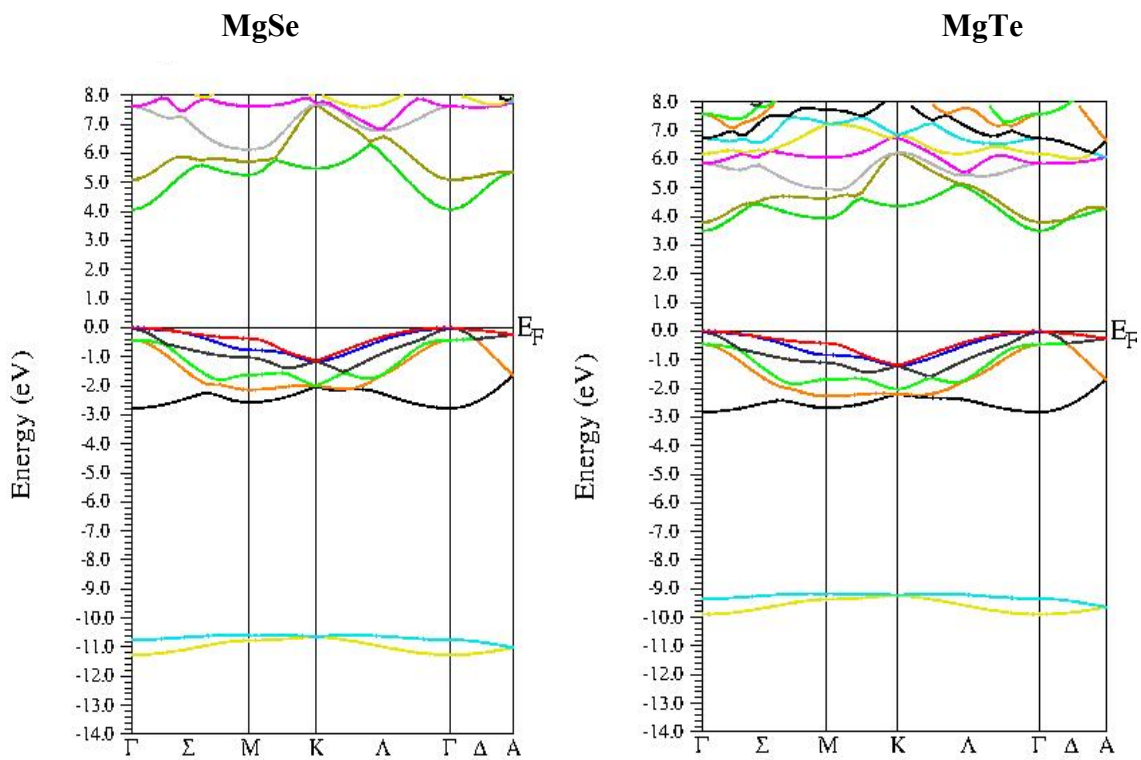


Tableau IV-7: Gaps énergétiques des composés binaires MgSe, MgTe, ZnSe et ZnTe (en eV).

	Present		Exp	Other calculations
	GGA	mBJ		
ZnSe Zinc blende Γ - Γ	0,934	2.583	2.68 ^c	1.863 ^d , 1.848 ^b , 2.50 ^e
ZnTe Zinc blende Γ - Γ	0.865	2.171	2.28 ^f	1.57 ^a , 2.10 ^g , 1.01 ^a
MgSe				
Zinc blende Γ - Γ	2.551	4.262	3.6 ^k , 2.47 ^o ,	2.825 ^l , 2.56 ^m , 3.90 ⁿ
NaCl Γ -X	1.769	3.085	4.00 ^h	1.952 ^l , 2.83 ⁿ
CsCl	Métallique(=0)			
Wurtzite Γ - Γ	2.310	4.227		
NiAs Γ -K	2.234	3.483		
β -BeO Γ - Γ	2.516	4.038		
5-5 structure Γ -M	4.474	5.60		
TiP structure Γ - Γ	0.018	0.993		
MgTe				
Zinc blende Γ - Γ	2.325	3.667	2.29 ^o , 3.67 ⁱ	2.615 ^l , 2.32 ^m , 2.50 ^j
NaCl Γ -X	0.450	1.457		0.414 ^l , 1.20 ⁿ
CsCl	Métallique(=0)			
Wurtzite Γ - Γ	1.961	3.504		
NiAs Γ -K	0.817	1.613		
β -BeO Γ - Γ	2.307	3.479		
5-5 structure Γ -M	3.515	4.291		
TiP structure Γ - Γ	0.119	1.017		

^aRef[31], ^bRef[14]; ^cRef[16], ^dRef[30], ^eRef[32], ^fRef[33], ^gRef[34].

^hRef [35], ⁱRef [36], ^jRef [37], ^kRef [38], ^lRef [39], ^mRef [24], ⁿRef [40], ^oRef [41].

IV.6. Alliages ternaires

Les alliages semi-conducteurs ternaires présentent une large gamme de propriétés physiques qui dépendent de la composition x dans le matériau et selon les nécessités de certaines applications [42]. Ils sont plus utilisés pour leurs structures de bandes notamment la variation de leurs gaps énergétiques en fonction de la concentration. Les alliages ternaires II-VI de la forme $A_{1-x}B_xC$ ont eu un intérêt important en technologie à cause de leurs multiples applications [43, 44].

L'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages ternaires $ZnSe_yTe_{1-y}$, $MgSe_yTe_{1-y}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ et $Zn_{1-x}Mg_xTe$ a été effectuée en utilisant les mêmes paramètres

que ceux 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 ou celui-ci a été pris égal à 125. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'utilisation de l'approximation PBE-GGA. En plus de la PBE-GGA l'approximation mBJ a été également utilisée pour le calcul des propriétés électroniques. Les alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies ($x = 0.25, 0.5$ et 0.75) par des super cellules répétées de huit atomes.

IV.6.1. Propriétés structurales

La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux des alliages ternaires $ZnSe_yTe_{1-y}$, $MgSe_yTe_{1-y}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ et $Zn_{1-x}Mg_xTe$ consiste à évaluer l'énergie totale calculée pour différents volumes autour du volume d'équilibre et pour chaque concentration $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Les courbes obtenues de l'énergie en fonction du volume $E(V)$ ont été ajustées à l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats obtenus pour les paramètres structuraux des alliages ternaires à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre et le module de compressibilité sont rassemblés et comparés à d'autres résultats théoriques disponibles dans le tableau IV-8. Nous constatons que les valeurs calculées dans ce travail sont en bon accord avec les valeurs calculées par d'autres méthodes théoriques. Nous notons l'absence de résultats expérimentaux relatifs à ces alliages dans la littérature, donc nos résultats sont prédictifs. La figure IV-7 représente les variations des paramètres cristallins et modules de compressibilité des alliages $ZnSe_yTe_{1-y}$, $MgSe_yTe_{1-y}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, et $Zn_{1-x}Mg_xTe$ en fonction de la concentration.

Nous constatons que les courbes varient presque linéairement avec les concentrations (x) montrant ainsi une concordance entre les calculs DFT et la loi de Vegard [45] qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage.

Nous avons calculé le facteur de désordre (bowing) du paramètre de réseau, en utilisant la forme suivante: $a(A_xB_{1-x}C) = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} - bx(1-x)$

Où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres du réseau à l'équilibre pour les composés AC et BC respectivement.

Les paramètres de désordre (bowing) des alliages ternaires $ZnSe_xTe_{1-x}$, $MgSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ et $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ont pour valeurs: -0.451\AA , -0.442\AA , 0.256\AA (0.34\AA [44], 0.40\AA [46]), 0.31\AA (0.56 [44], 0.60 [45]A) respectivement. Cette déviation est due à la différence entre les paramètres de réseau des composés parents binaires $ZnSe$, $ZnTe$, $MgSe$ et $MgTe$.

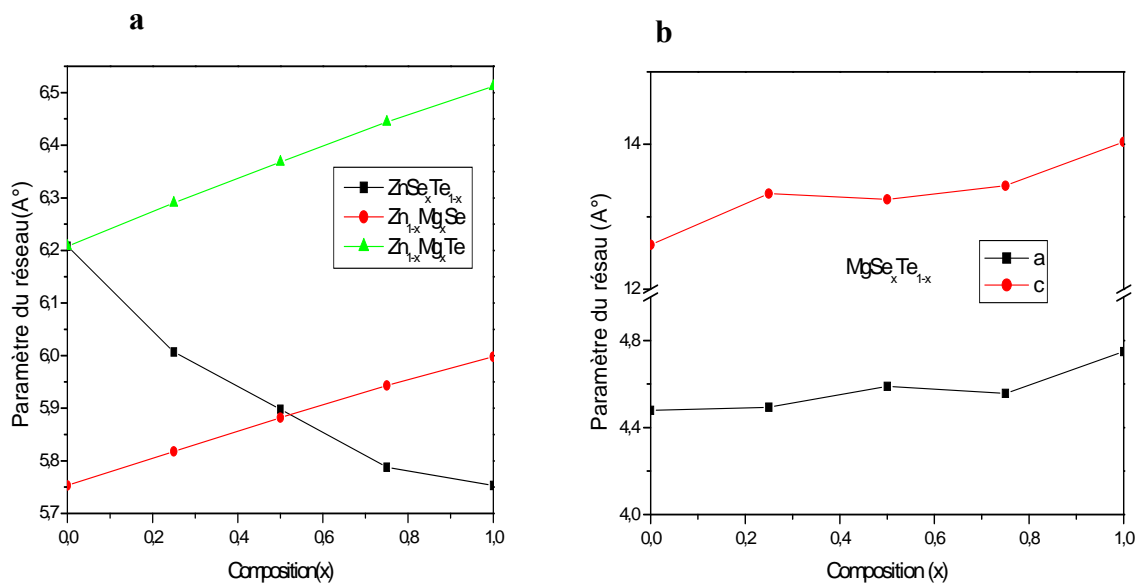
Par contre le module de compressibilité montre une déviation par rapport à la linéarité (bowing).

Tableau IV-8: Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B pour les alliages $ZnSe_yTe_{1-y}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$, et $MgSe_yTe_{1-y}$

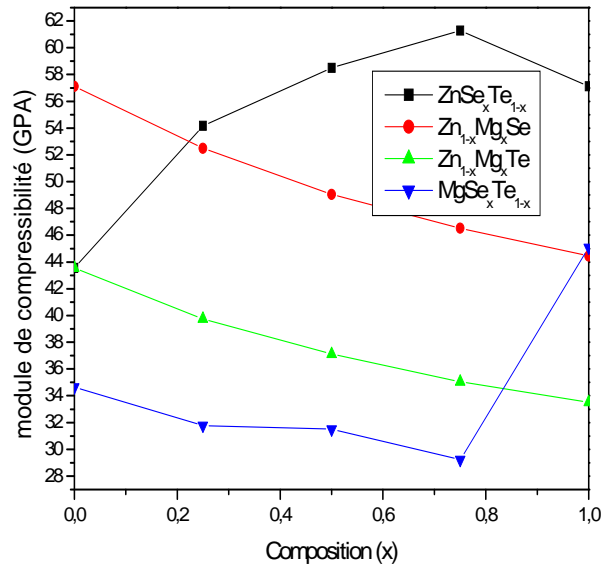
Alliages	Paramètre du réseau a (Å°)			Module de compressibilité B (GPa)		
	a(Å°)	c(Å°)	Nos calculs	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
$ZnSe_xTe_{1-x}$	0.25	6.007	6.099 ^a	54.172	45.63 ^a
Phase Zb	0.50	5.898	5.989 ^a	58.487	48.90 ^a
	0.75	5.788	5.870 ^a	61.270	52.14 ^a
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	0.25	5.818	5,815 ^b	52.478	52.96 ^b
Phase Zb	0.50	5.88	5.877 ^b	49.041	49.18 ^b
	0.75	5.943	5.938 ^b	46.524	47.99 ^b
$Zn_{1-x}Mg_xTe$	0.25	6.290	6,284	39.744	40.79 ^b
Phase Zb	0.50	6.368	6.362 ^b	37.107	37.4 ^b
	0.75	6.444	6.442 ^b	35.052	35.09 ^b
$MgSe_xTe_{1-x}$	0.25	4.930	13.321	31.781
Phase wurtzite	0.50	4.589	13.240	31.505
	0.75	4.558	13.427	29.237

Ref^a[35], Ref^b[20]

Figure IV-9: Variation du paramètre du réseau (**a,c**) et du module de compressibilité (**b**) en fonction de la concentration x pour les alliages ternaires $ZnSe_yTe_{1-y}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_yTe_{1-y}$.



(c)



IV.6.2. Propriétés électroniques

Cette section, traite l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires ZnSe_yTe_{1-y}, Zn_{1-x}Mg_xSe, Zn_{1-x}Mg_xTe et MgSe_yTe_{1-y}. Pour ces alliages, les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin d'une maille cubique et hexagonale. Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau à l'équilibre optimisés dans nos précédents calculs. Les résultats obtenus pour les concentrations $x=0.25, 0.5$ et 0.75 sont rassemblés dans le tableau (IV-9). Il est à noter que les gaps calculés pour les alliages ZnSe_yTe_{1-y}, Zn_{1-x}Mg_xSe, Zn_{1-x}Mg_xTe et MgSe_yTe_{1-y} sont directs dans la direction ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, il apparaît du tableau IV-9 que les valeurs des gaps calculés par notre méthode sont en très bon accord avec les autres travaux publiés utilisant à l'approximation (PBE-GGA). Nous avons illustré l'évolution du gap énergétique de nos alliages ternaires avec la concentration x dans la figure IV-10, cela est effectué pour les deux approximations mBJ et PBE-GGA. Le paramètre de désordre de chaque alliage a été calculé en ajustant la courbe de la variation du gap en fonction de la concentration à une fonction quadratique, le gap prend la forme suivante:

$$Eg^{ABC} = xEg^{BC} + (1-x)Eg^{AC} - bx(1-x)$$

Où b représente le paramètre de désordre et A, B et C les trois éléments qui constituent l'alliage A_{1-x}B_xC. Les résultats obtenus sont:

$$\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{PBE-GGA} = 0.887 + 1.157x - 1.122x^2 \\ E_g^{mBJ-GGA} = 2.170 + 1.432x - 1.002x^2 \end{cases}$$

$$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{PBE-GGA} = 0.986 + 1.008x + 0.502x^2 \\ E_g^{mBJ-GGA} = 2.646 + 0.475x + 1.066x^2 \end{cases}$$

$$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{PBE-GGA} = 0.921 + 0.542x + 0.793x^2 \\ E_g^{mBJ-GGA} = 2.255 - 0.340x + 1.650x^2 \end{cases}$$

$$\text{MgSe}_x\text{Te}_{1-x} \Rightarrow \begin{cases} E_g^{PBE-GGA} = 2.198 - 4.613x + 4.266x^2 \\ E_g^{mBJ-GGA} = 3.672 - 11.198x + 11.342x^2 \end{cases}$$

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

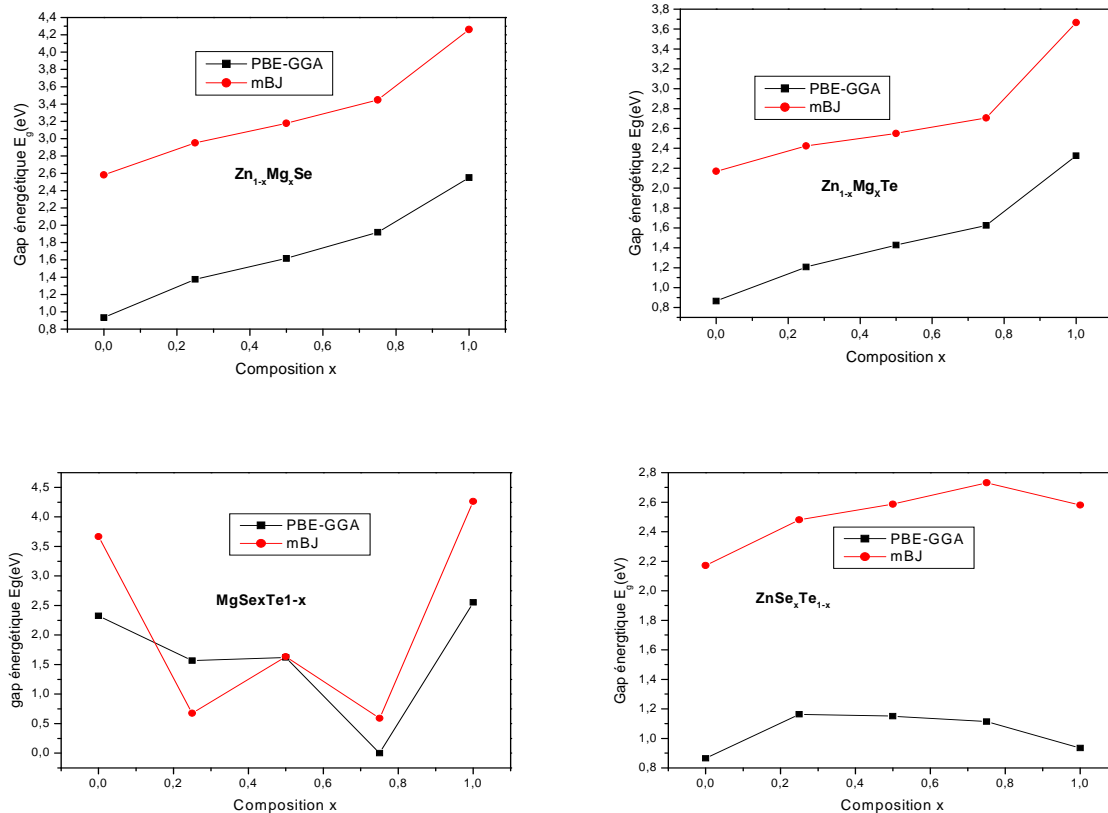
Les résultats concernant le paramètre de désordre en utilisant le mBJ pour les alliages $\text{MgSe}_y\text{Te}_{1-y}$, $\text{ZnSe}_y\text{Te}_{1-y}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ valent 1.342, -1.002, 1.066, 1.650 respectivement. Pour comprendre l'origine physique du paramètre de désordre des gaps de ces alliages, on a utilisé la procédure de Zunger *et al* [20,48], où le bowing du gap est décomposé en trois contributions physiques différentes. Du fait que la dépendance du bowing avec la composition x est marginale, les auteurs ont limité leurs calculs à la concentration $x=0.50$. Nous avons choisi, pour cette étude, un des alliages ternaires qui est le $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ pour définir et calculer les différentes contributions. On commence par la simple réaction suivante qui présente le mélange des deux binaires ZnTe et MgTe

Tableau IV-9: Gaps énergétiques des alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$ calculés par la PBE-GGA et mBJ, et comparés à d'autres valeurs théoriques.

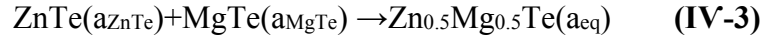
E_g (eV) Γ - Γ					
Alliages	x	Nos calculs		EXP	Autres calculs
		GGA	mBJ		
$ZnSe_xTe_{1-x}$	0.25	1.164	2,480	1.457 ^a
	0.50	1.151	2.587	1.448 ^a
	0.75	1.114	2.731	1.545 ^a
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	0.25	1.375	2.951	1.427 ^b , 2,060 ^b
	0.50	1,618	3.179	1.710 ^b , 2.512 ^b
	0.75	1,919	3,448	2.027 ^b , 2.857 ^b
$Zn_{1-x}Mg_xTe$	0.25	1,207	2,425	1.253 ^c , 1,827 ^c
	0.50	1.427	2,550	1.456 ^c , 2.039 ^c
	0.75	1,625	2.707	1.687 ^c , 2.70 ^c
$MgSe_xTe_{1-x}$	0.25	1.567	1.676
	0.50	1.621	1.635
	0.75	0	0.591

^aRef[30], ^bRef[20], ^cRef[20].

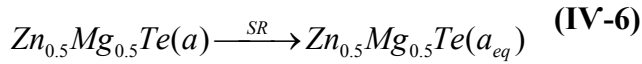
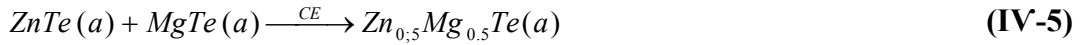
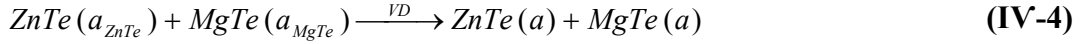
Figure IV-10: Variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration pour $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$, en utilisant la PBE-GGA et mBJ



Pour donner l'alliage $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Te$:



Tels que a_{ZnTe} et a_{MgTe} sont les paramètres cristallins des composés binaires ZnTe et MgTe à l'équilibre respectivement, et a_{eq} est celui de leur alliage toujours à l'équilibre. On décompose la réaction **IV-3** en trois étapes:



L'effet de la déformation du volume est la cause du premier terme b_{VD} du paramètre du désordre dans l'équation **IV-3**. Le paramètre b_{VD} représente la réponse relative de la structure de bande des composés binaires ZnTe et MgTe à une pression hydrostatique, qui dans ce cas provient du changement des paramètres du réseau de ces composés à celui de l'alliage $a = a(x)$ (calculé par la loi de Végard), soit:

$$b_{VD} = 2[E_g^{ZnTe}(a_{ZnTe}) - E_g^{ZnTe}(a) + E_g^{MgTe}(a_{MgTe}) - E_g^{MgTe}(a)] \quad (\text{IV-7})$$

La contribution b_{CE} reflète le transfert de charge entre les atomes à la valeur du paramètre du réseau $a(x)$.

$$b_{CE} = 2[E_g^{ZnTe}(a) + E_g^{MgTe}(a) - 2E_g^{ZnMgTe}(a)] \quad (\text{IV-8})$$

La dernière contribution à la valeur du bowing b_{SR} mesure le changement dû à la relaxation structurale (SR), c'est-à-dire le passage de l'alliage non relaxé à celui relaxé

$$b_{SR} = 4[E_g^{ZnMgTe}(a) - E_g^{ZnMgTe}(a_{eq})] \quad (\text{IV-9})$$

Par conséquent le paramètre de désordre total est:

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (\text{IV-10})$$

Où E est le gap énergétique calculé pour les composés binaires et alliages relatives aux paramètres du réseau indiqués dans les relations ci-dessus. Les gaps énergétiques figurant dans les équations **IV-7**, **IV-9** sont déterminés séparément par un calcul de structure de bandes en utilisant les deux approximations. PBE-GGA et mBJ. Les résultats obtenus pour les différentes contributions au paramètre de désordre total sont rassemblés dans le tableau **(IV-10)**, qui contient également les données disponibles dans la littérature ainsi que les paramètres de désordre déterminés à partir de l'ajustement quadratique. On peut voir à partir de ce tableau, que les valeurs obtenues par l'ajustement quadratique utilisant les deux approximations sont relativement proches de celles obtenues par la

Tableau IV-10: Paramètre de désordre b (eV) du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xTe$, calculé par la méthode de Zunger et par l'ajustement avec l'équation quadratique.

	Nos calculs		Approche de Zunger		Ajustement quadratique	Autres calculs	
	PBE-GGA	mBJ	PBE-GGA	mBJ		PBE-GGA	mBJ
b_{VD}	1.052	0.74				-0.060 ^a	0.780 ^b
b_{CE}	-0.354	0.89				0.809 ^a	0.594 ^b
b_{SR}	-0.064	0.12				0.037 ^a	0.054 ^b
b	0.634	1.75	0.793		1.650	0.786 ^a	1.432 ^b

^aRef [20], ^bRef[47]

Procédure de Zunger. Comparant nos résultats avec les références [20] et [47], nous constatons que les valeurs obtenues en utilisant l'approximation PBE-GGA sont légèrement inférieures (0.634 eV contre 0.786 eV) à celles données par les références citées ci-dessus; quant à l'approximation mBJ, elle donne des valeurs supérieures (1.75 eV contre 1.432 eV).

IV.6.3. Propriétés thermodynamiques des alliages ternaires

Dans cette partie, nous allons étudier la stabilité des phases des alliages $ZnSe_yTe_{1-y}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_yTe_{1-y}$ par une approche ab-initio [48, 49]. Pour cette raison, nous calculons l'énergie libre de Gibbs des alliages $\Delta G_m(x, T)$, qui permet d'accéder au diagramme de phase et ainsi obtenir la température critique T_c de stabilité de l'alliage. L'énergie libre de Gibbs pour un mélange est donnée par l'expression :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{IV-11})$$

où

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (\text{IV-12})$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{IV-13})$$

ΔH_m et ΔS_m représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange respectivement; Ω est le paramètre d'interaction qui dépend du matériau considéré; R est la constante des gaz et T est la température absolue. L'enthalpie des alliages est obtenue à partir des énergies totales calculées pour l'alliage et les

composés binaires parents constituant cet alliage. Pour un alliage AB_xC_{1-x} , l'enthalpie ΔH_m est donnée par :

$$\Delta H_m = E_{AB_xC_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (\text{IV-14})$$

De l'expression IV-11, $\Omega = \Delta H_m / x(1-x)$, nous pouvons calculer la valeur de Ω pour chaque concentration à partir des enthalpies calculées.

Par un ajustement linéaire de la courbe $\Omega(x)$, les expressions du paramètre d'interaction Ω pour les alliages ternaires étudiés sont données par les équations

$$\text{suivantes: } ZnSe_xTe_{1-x} \Rightarrow \Omega(\text{kcal mol}^{-1}) = 2.422x + 10.079 \quad (\text{IV-15})$$

$$15) Zn_{1-x}Mg_xSe \Rightarrow \Omega(\text{kcal mol}^{-1}) = 4.360x - 0.589 \quad (\text{IV-16})$$

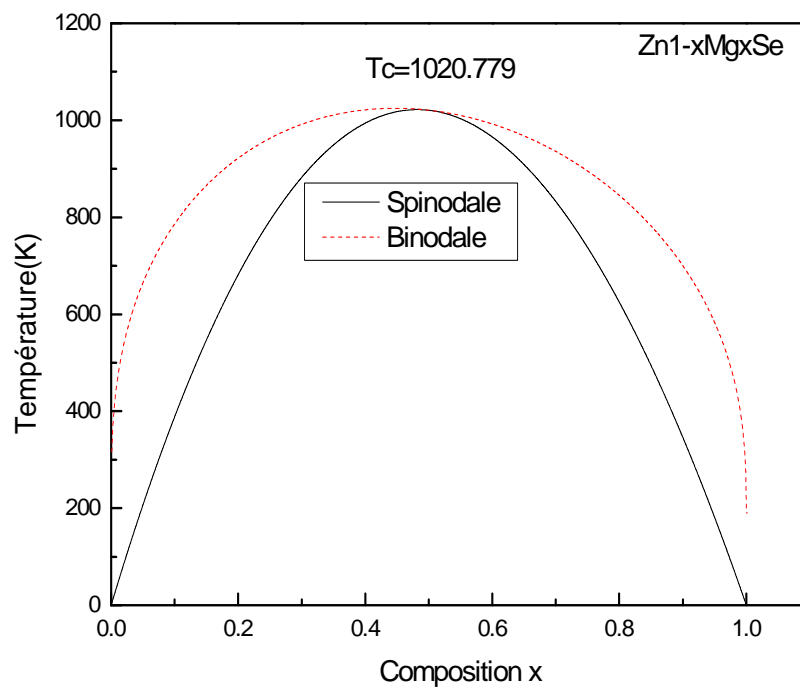
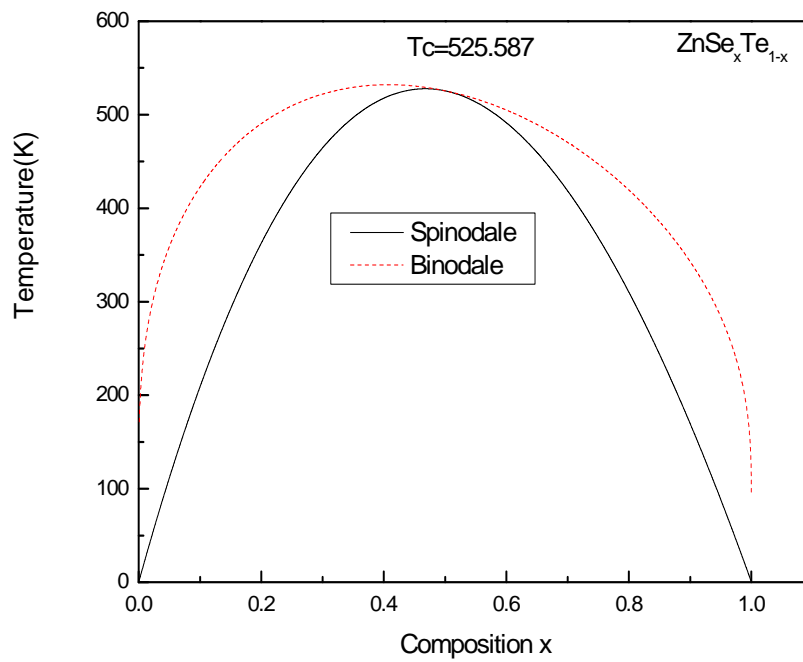
$$Zn_{1-x}Mg_xTe \Rightarrow \Omega(\text{kcal mol}^{-1}) = 5.254x - 2.092 \quad (\text{IV-17})$$

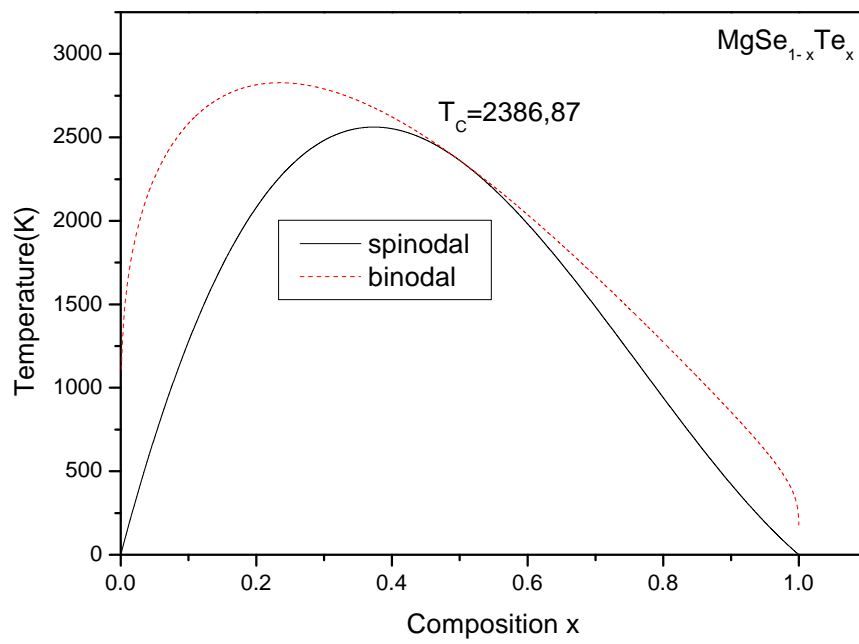
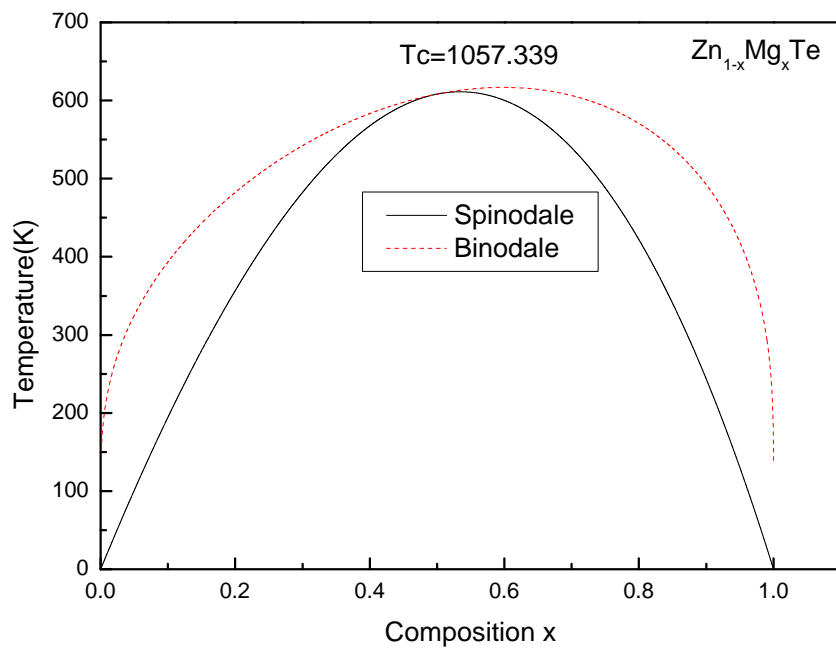
$$MgSe_xTe_{1-x} \Rightarrow \Omega(\text{kcal mol}^{-1}) = 0.902x + 4.932 \quad (\text{IV-18})$$

Les valeurs moyennes de $\Omega(x)$ dans la gamme de concentration $0 \leq x \leq 1$, obtenues à partir de ces équations pour les alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$ sont 8.868, 1.591, 0.535 et 5.383 kcal/mole, respectivement. Nous calculons l'énergie libre du mélange ΔG_m pour différentes concentrations en utilisant les équations **IV-11** et **IV-13**, qui va nous permettre d'accéder au diagramme de phase T-x. Ce dernier montre les régions stables, métastables et instables de l'alliage. A une température inférieure à la température critique T_C , on détermine la courbe binodale pour les températures vérifiant la relation $\partial(\Delta G_m) / \partial x = 0$. La courbe spinodale est obtenue pour les températures obéissant à $\partial^2(\Delta G_m) / \partial x^2 = 0$.

Les diagrammes de phase obtenus pour les alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$ sont illustrés sur la figure **IV-11**. La température critique observée est de 525.587, 1020.779, 1075.339 et 2386.87 K pour $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$, respectivement. La courbe spinodale dans le diagramme de phase marque la limite de solubilité à l'équilibre, c'est à dire, le gap de miscibilité. Pour les températures au-dessus de la courbe spinodale, un alliage homogène est prédit. La phase métastable est prédite pour les températures se trouvant entre les courbes spinodale et binodale. Enfin, nos résultats indiquent que ces alliages sont stables à haute température.

Figure IV-11: Diagramme de phase T-x des alliages $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$ et $MgSe_xTe_{1-x}$ (En pointillés : courbe binodale, trait plein : courbe spinodale)





IV.7. Alliages quaternaires

Les alliages quaternaires II-VI de la forme $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$ et $AB_xC_yD_{1-x-y}$ sont connus très utiles pour la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Ceci provient de la possibilité d'ajuster la largeur du gap d'énergie en variant la composition de ces alliages.

La troisième étape de notre travail consiste à étudier les propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$, pour obtenir une meilleure compréhension de ces matériaux technologiquement prometteurs.

Les variations du paramètre du réseau, module de compressibilité et gap énergétique des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ ont été étudiées en fonction des compositions cationique et anionique (x, y).

IV.7.1. Propriétés structurales

Les paramètres du réseau, les modules de compressibilité et les gaps énergétiques calculés des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ pour différentes concentrations Mg et Se sont illustrés dans le tableau IV-11. Nous nous sommes contentés de présenter uniquement nos résultats en raison de l'absence de données théoriques et expérimentales relatives à cet alliage quaternaire et par conséquent nos résultats représentent une référence pour de futurs travaux sur cet alliage.

Tableau IV-11: Paramètre du réseau a et module de compressibilité B et gap d'énergie E_g pour l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$.

x	y	Paramètre du réseau a (Å)	Module de compressibilité B (GPa)	E_g (eV)	
				GGA	mBJ
0.25	0.25	6.187	42.041	1.026	2.512
0.25	0.5	6.074	43.517	1.189	2.610
0.25	0.75	5.957	48.594	1.272	2.759
0.5	0.25	6.262	38.232	1.443	2.647
0.5	0.5	6.248	38.894	1.447	2.775
0.5	0.75	6.218	39.871	1.530	2.952
0.75	0.25	6.336	37.481	1.694	2.840
0.75	0.5	6.218	39.871	1.721	2.999
0.75	0.75	6.088	42.858	1.813	3.226

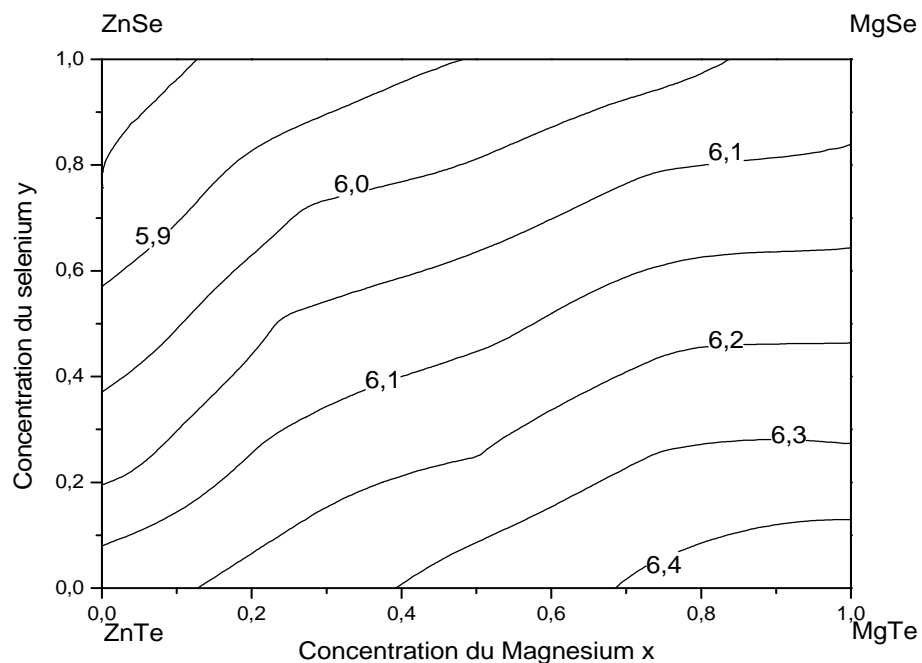
Les figures IV-12 et IV-13 représentent le contour du paramètre du réseau et celui du module de compressibilité de $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ respectivement. Ils montrent la variation de a et B en fonction de la concentration du sélénium y (Se) à différentes concentrations du magnésium x (Mg) pour $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$. Un faible écart des constants du réseau est visible par rapport à la loi de Végard. Notons

aussique pour le module de compressibilité, un faible écart par rapport à la dépendance linéaire de la concentration (LCD) est signalé.

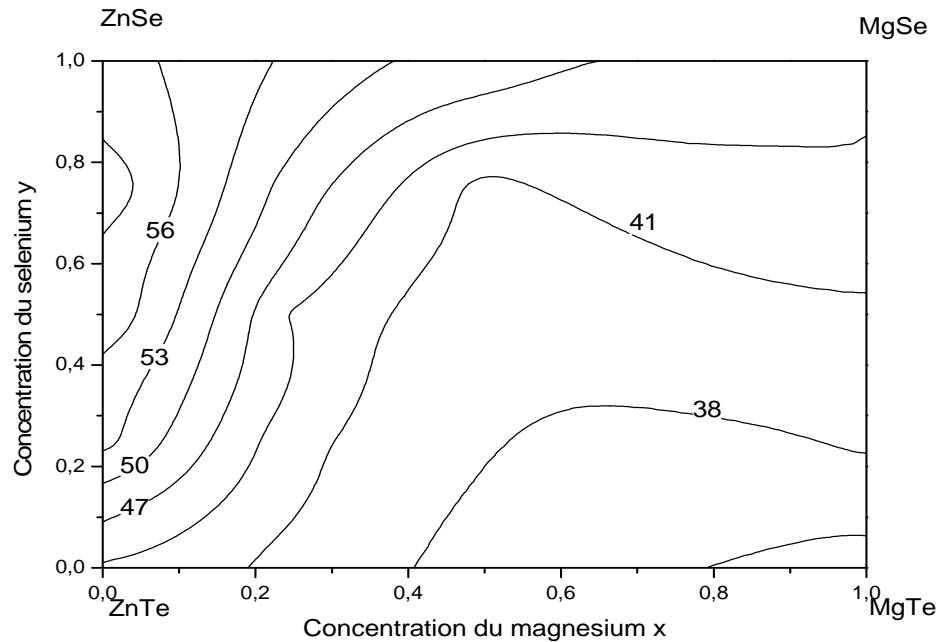
On voit d'après la figure IV-12 que pour une concentration donnée du magnésium Mg, le paramètre de maille de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ diminue avec l'augmentation de la concentration du sélénium Se. D'autre part, pour une concentration fixée du sélénium, le paramètre de maille augmente avec la croissance de la concentration du magnésium.

Selon la figure IV-13, on constate l'augmentation du module de compressibilité avec la concentration de Mg pour une concentration fixée du sélénium. Alors que pour une concentration constante du magnésium Mg, le module de compressibilité diminue avec l'augmentation du sélénium. Ces comportements de a et B sont dus à la différence de taille entre les atomes de magnésium et du sélénium.

Figure IV-12: Contour du paramètre du réseau a (Å) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$.



FigureIV-13:Contour du module de compressibilité B (GPa) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$

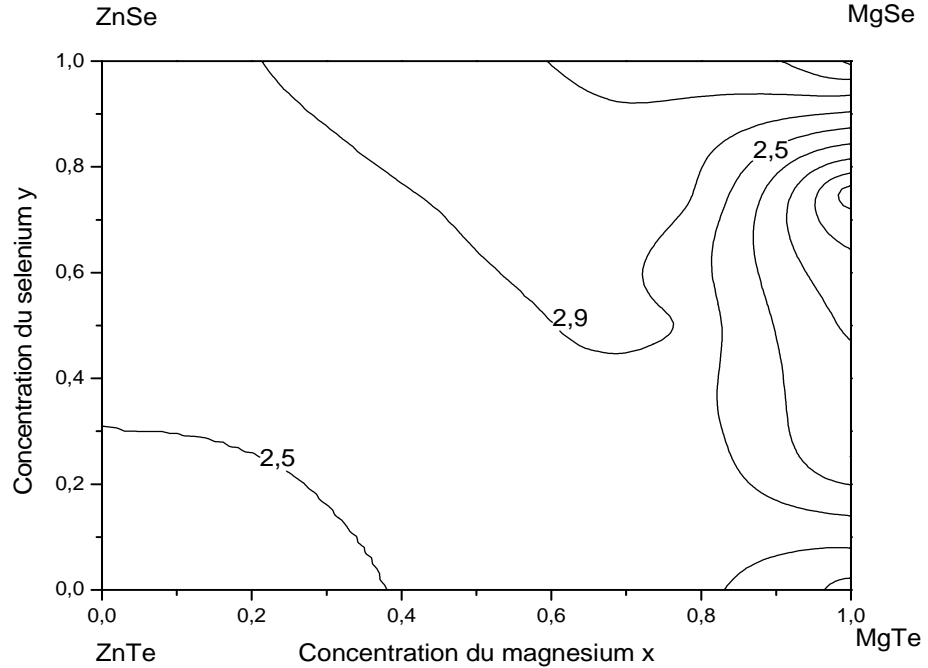


IV.7.2. Propriétés électroniques

Les bandes énergétiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ ont été calculées en utilisant les deux approximations (PBE-GGA) et (mBJ). Pour toutes les concentrations de x et y , le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au point de symétrie Γ . Par conséquent, les alliages quaternaires possèdent un gap direct. Les résultats de calcul sont présentés dans le tableau IV-11. À partir de ce tableau, la plus grande valeur du gap calculée en utilisant l'approximation mBJ pour les alliages quaternaires est égale 3.226eV, qui correspond à $x=y=0.75$.

La variation des valeurs des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y est illustrée dans la figureIV-14. On remarque que les gaps varient de façon non linéaire avec les compositions et augmentent avec l'augmentation des concentrations x et y . Les gaps obtenus sont proches des gaps des constituants binaires parents : ZnSe, ZnTe, MgSe, MgTe.

Figure IV-14: Variation des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ en utilisant le mBJ.



IV.7.3. Etude du quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté aux substrats ZnTe et InAs

Afin d'acquérir une certaine compréhension sur les interfaces de cet alliage, nous présentons les propriétés de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté aux composés binaires ZnTe et InAs pris comme substrats semi-conducteurs. Nous avons utilisé dans nos calculs des super cellules cubiques de 64 atomes, où la configuration choisie est celle minimisant l'énergie totale. D'une manière similaire à un ternaire, nous avons déterminé le paramètre du réseau $a(x, y)$ de l'alliage quaternaire en utilisant la loi de Vegard:

$$a(x, y) = xy a_{MgSe} + (1-x)y a_{ZnSe} + x(1-y) a_{ZnTe} + (1-x)(1-y) a_{MgTe} \quad \text{(IV- 19)}$$

Où a_{ZnSe} , a_{ZnTe} , a_{MgSe} et a_{MgTe} sont les paramètres du réseau des composés binaires.

En égalisant le paramètre du réseau $a(x, y)$ de l'alliage quaternaire et celui du substrat ZnTe puis InAs (trouvés égaux à 6.208 \AA et 6.05 \AA respectivement en utilisant l'approximation PBE-GGA) pour

aboutir aux concentrations correspondantes x et y du quaternaire adapté aux deux substrats qui auront les formes suivantes:

Pour le substrat ZnTe :

$$y = \frac{0.302x}{0.053x + 0.455} \quad (0 \leq x \leq 1) \quad \text{(IV-20)}$$

et pour le substrat InAs:

$$y = \frac{0.302x + 0.158}{0.053x + 0.455} \quad (0 \leq x \leq 0.78) \quad \text{(IV-21)}$$

A partir des relations **IV-20** et **IV-21**, nous avons considéré trois couples de concentrations différentes pour chaque substrat:

$$\text{ZnTe}(x, y) = (1/4, 5/32), (1/3, 7/32), (1/2, 10/32), (1, 19/32).$$

$$\text{InAs}(x, y) = (0/32, 11/32), (16/32, 20/32), (20/32, 23/32).$$

Dans les figures **IV-15** et **IV-16**, nous représentons les gaps énergétiques en fonction de la composition x en utilisant l'approximation PBE-GGA pour les substrats ZnTe et InAs respectivement. Le gap varie non linéairement en fonction de la concentration x , le facteur de bowing calculé par l'approximation PBE-GGA est relativement faible et égale à -0.876 eV pour le substrat InAs et un bowing important qui vaut 1.976 eV pour le substrat ZnTe.

Les résultats montrent qu'en faisant varier les concentrations x et y dans l'alliage quaternaire adapté aux substrats ZnTe et InAs, on obtient une vaste gamme de valeurs du gap. Ces résultats permettent d'obtenir de nouvelles propriétés optiques et ainsi élargir le champ d'applications technologiques et améliorer les performances des dispositifs optoélectroniques.

Les valeurs des gaps calculées des alliages quaternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ adapté aux substrats ZnTe et InAs utilisant l'approximation PBE-GGA varient de 1.557 à 1.775 eV pour le premier et 1.485 à 2.471 pour le deuxième.

Les résultats obtenus montrent que les alliages quaternaires étudiés $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ peuvent être utilisés dans la conception de nouvelles diodes lasers opérant dans la région bleu-vert du spectre.

Figure IV-15: Variation du gap énergétique de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat ZnTe, en fonction de la composition x calculé par la PBE-GGA.

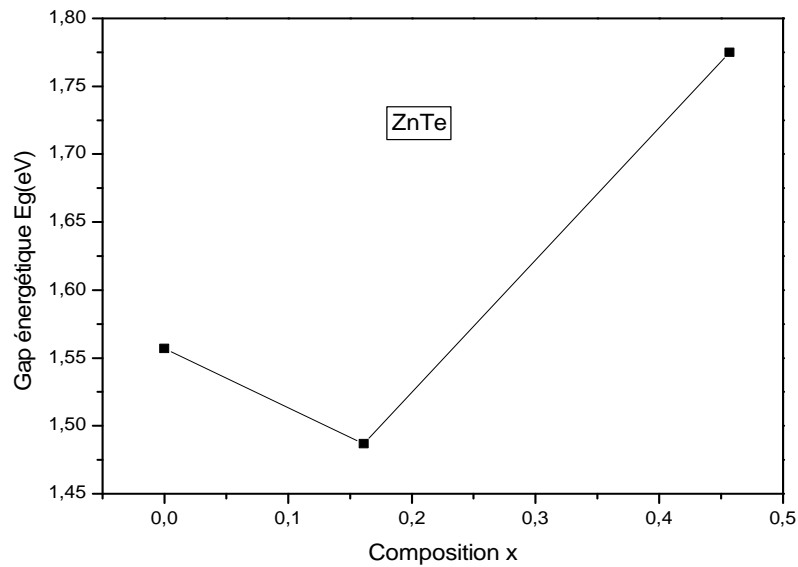
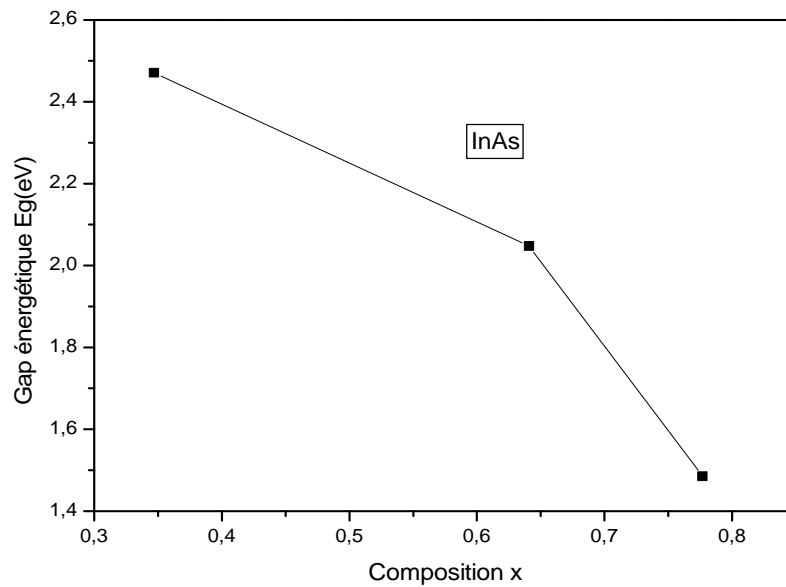


Figure IV-16: Variation du gap énergétiques de l'alliage $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat InAs, en fonction de la composition x calculé par la PBE-GGA.



Références

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [2] S. Cottonier, K.U. Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), (2002).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [6] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401
- [7] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, J. Phys. Condens. Matter 19 (2007) 196208.
- [8] F.D. Murnaghan, Sci. USA. 30 (1944) 5390.
- [9] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, Phys. Rev. B 68 (2003) 195208.
- [10] S.G. Lee and K. J. Chang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1918.
- [11] O. Madelung (Ed.), Landolt Bo rnstein, New Series Group III, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [12] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, and R. J. Poff, J. Phys. Chem. Solids (1972) 33501.
- [13] F.E. Haj Hassan, H. Akbarzadeh, Comput. Mater. Sci. 35 (2006) 423.
- [14] K. Hacini, H. Meradji, S. Ghemid and F. El Haj Hassan, Chin. Phys. B 21 (2012) 036102.
- [15] A. Berghout, A. Zaoui and J. Hugel, Superlattices and Microstructures. 44 (2008) 112.
- [16] O. Madelung (ed.), Landolt-Börnstein New Series III, Springer, Berlin, Vol. 22. (1987)
- [17] J.C. Schön, Z. Anorg. Allg. Chem. 630: (2004) 2354.
- [18] M.A. Zwijnenburg, F. Illas, S.T. Bromley, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 175103.
- [19] W. Sangthong, J. Limtrakul, F. Illas, and S.T. Bromley, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 8513.
- [20] Z. Charifi, F. El Haj Hassan, H. Baaziz, Sh. Khosravizadeh, S.J. Hashemifar and H. Akbarzadeh, J. Phys.: Condens Matter 17 (2005) 7077.
- [21] W. Zachariasen, Z. Phys. Chem. 128 (1927) 417.
- [22] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker, G. Landwehr, J. Cryst. Growth. 131 (1993) 607.
- [23] T. Li, H. Luo, R.G. Greene, A.L. Ruoff, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 5232.
- [24] G. Gökoğlu, M. Durandurdu, O. Gülseren, Comput. Mater. Sci.; 47 (2009) 593.
- [25] R. Pandey, A. Sutjianto, Solid State Commun. 91 (1994) 269.
- [26] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C.R. Becker, G. Landwehr, J. Cryst. Growth. 131 (1993) 607.
- [27] H.Z. Mittendorf, Phys. 183 (1965) 113.
- [28] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279

- [29] G. B. Bachelet and N.E. Christensen, Phys. Rev. B 31(1985) 879.
- [30] F. El Haj Hassan, B. Amrani and F. Bahsoun, PhysicaB 391 (2007)365.
- [31] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, Phys. Stat. Sol. (b) 243(2006) 1296.
- [32] A. M. Saitta, S. de Gironcoli, and S. Baroni, Appl. Phys. Lett. 75 (1999)2746.
- [33] X. Liu and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 95 (2004) 7754.
- [34] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [35] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard and G. Landwehr, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 97.
- [36] K. Watanabe, M.T. Litz, M. Korn, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr and U.J. Schüssler, Appl. Phys. 81 (1997) 451.
- [37] S. Duman, S. Bağe, H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, Phys. Rev. B. 73 (2006) 205201.
- [38] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimoto, J. Cryst. Growth. 117 (1992) 139
- [39] F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri and H. Aourag, Catalysis Today. 89 (2004) 343.
- [40] I. Khan, A. Afaq, H.A. Rahnamaye Aliabad, I. Ahmad, Comput. Mater. Sci. 61 (2012) 278.
- [41] A. Fleszar, Phys. Rev. B. 64 (2001)245204.
- [42] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka and G. Shiomoka, App. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [43] B. Freytag, P. Pavone and U. Rossler, Solid. State. Commun. 94, (1995) 103.
- [44] H. Stanzel, T. Reisinger, K. Wolf, M. Kastner, B. Hahn and W. Gebhardt. Phys. Stat. Sol (b) 187, (1995) 303.
- [45] B. Freytag, P. Pavone and U. Rossler, Commun. 94 (1995) 103.
- [46] L. Vegard. Z. Phys. 5 (1921) 17.
- [47] S. Lamraoui ; «Étude des propriétés physico-chimiques de semi-conducteurs ternaires et calcul à partir de premiers principes». Thèse de doctorat université BADJI MOKHTAR ANNABA (2014).
- [48] R.A. Swalin, (New York: Wiley). (1961).
- [49] L.K. Teles, J. Furthmuller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite and F. Bechstedt, Phys. Rev. B. 62 (2000) 2475.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Notre travail a été basé sur l'étude des propriétés structurales et électronique des composés binaires et des alliages et également les propriétés thermodynamique des alliages ternaires. On a présenté une étude théorique basé sur la DFT et utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW sur les propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs binaires: ZnSe, ZnTe, MgSe, MgTe; ternaires: $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$, $ZnSe_yTe_{1-y}$, $MgSe_yTe_{1-y}$ et quaternaires: $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y} / ZnTe$, $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y} / InAs$.

Dans un premier temps, nous avons étudié les composés binaires parents constituant ces alliages à savoir MgSe, MgTe, ZnSe et ZnTe. L'étude de la stabilité de ces composés a montré que les chalcogénures de magnésium MgSe et MgTe adoptent la structure wurtzite comme phase stable par contre les deux autres composés adoptent la phase zinc blende, sous pression atmosphérique et à la température ambiante. Les pressions de transitions entre les différentes phases ont été calculées, elles montrent une assez bonne concordance avec les données expérimentales et théoriques publiées dans d'autres travaux.

Nous avons calculé les paramètres structuraux pour les composés étudiés, à savoir le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' . Pour les chalcogénures de magnésium ces propriétés ont été déterminées pour les cinq phases considérées. Nos résultats sont en raisonnable accord avec les données disponibles dans la littérature pour ces phases étudiées uniquement par des méthodes de calcul théoriques.

L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct $\Gamma \rightarrow \Gamma$ pour les binaires ZnSe, ZnTe, MgSe et MgTe. Les structures de bandes ont été calculées par les deux approximations PBE-GGA et mBJ. Les valeurs des gaps obtenues par la PBE-GGA sont sous-estimées par rapport à l'expérimental, par contre celles obtenues par le mBJ concordent bien avec celles de l'expérience.

Dans la seconde partie, nous avons étudié les alliages ternaires avec différentes concentrations x ($x=0,25, 0,5, 0,75$), on a montré que le paramètre cristallin varie presque linéairement ce qui est en accord avec la loi de Végard. Le module de compressibilité a montré pour ces alliages une déviation par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

Par contre le gap varie d'une manière non linéaire ce qui est traduit par un facteur de désordre "bowing" ce dernier est dû à l'effet de transfert de charge. Celui-ci a pour cause la différence d'électronégativité des atomes constituant les alliages. Nos résultats concordent avec ceux des autres travaux publiés.

Aussi nous avons étudié les propriétés thermodynamiques des alliages $Zn_{1-x}Mg_xSe$, $Zn_{1-x}Mg_xTe$, $ZnSe_yTe_{1-y}$, $MgSe_yTe_{1-y}$. La température critique T_c a été déterminée pour les quatre alliages. Les résultats obtenus sont prédictifs en raison de l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature. Nos résultats peuvent servir comme références à de futures investigations de ces matériaux.

Enfin, notre travail est terminé par l'étude de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$. Les calculs du paramètre du réseau, du module de compressibilité et du gap énergétique pour différentes concentrations x et y ont été effectués.

Les valeurs des gaps calculées des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ adapté aux substrats ZnTe et InAs utilisant l'approximation (PBE-GGA) varient de 1.557 à 1.775 eV pour le premier et 1.485 à 2.471 pour le deuxième. Cette gamme de valeurs nous permet d'obtenir les propriétés optiques utilisées pour divers applications technologiques.