

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

2014

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT

Thème:

*Etude ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et thermiques des ternaires et
quaternaires à base d'éléments II-VI*

Option: Physique de la matière condensée

Par

Akila BOUMAZA

DIRECTEUR DE THESE : Sebti GHEMID

Prof. Université d'Annaba

Devant le jury :

Président : Hocine MERADJI

Prof. Université d'Annaba

Examineurs :

Hafid BELKHIR

Prof. Université d'Annaba

Badis BENNECER

Prof. Université de Guelma

Hakim BAAZIZ

Prof. Université de M'sila

Zouleikha CHARIFI

Prof. Université de M'sila

Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Physique des Rayonnements (LPR), Département de Physique de l'université Badji Mokhtar, Annaba. Je remercie Mr **Hocine Meradji** et Mr **Sebti Ghemid** pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire. Ils m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions matérielles et humaines.*

*En premier lieu, je remercie mon directeur de thèse, Monsieur **Sebti GHEMID** Professeur à l'université de Annaba, pour avoir encadré efficacement cette thèse. Je le remercie pour ses discussions utiles et fructueuses, ses conseils et ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Je le remercie pour sa disponibilité permanente et son soutien durant ces quatre années.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Hocine MERADJI** Professeur à l'université de Annaba et Directeur du laboratoire, pour m'avoir aidé dans ce travail. Ses compétences et ses conseils m'ont été d'un grand secours. Je le remercie également pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de thèse.*

*Je tiens à remercier vivement les membres du jury, Monsieur **Hafid BELKHIR** Professeur à l'université de Annaba, Monsieur **Badis BENNECER** Professeur à l'université de Guelma, Monsieur **Hakim BAAZIZ** et Madame **Zouleikha CHARIFI**, professeurs à l'université de Msila qui ont accepté de juger et examiner ce travail.*

Enfin, Je tiens à adresser tous mes remerciements à mes parents, mon oncle Saleh et mon frère pour leur soutien morale et financier inconditionnels, mes amis et collègues ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire (LPR).

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon meilleur exemple ma chère mère

A mon cher père

A mon frère Sami

A la mémoire de mon frère Mohamed

A mon oncle Saleh

A tous mes amis

AKILA

Abstract

Ab-initio calculations have been used to investigate the structural, electronic, optical and thermal properties of zinc blend quaternary alloys $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$. For this, we used the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by Wu-Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA). Moreover, the Engel–Vosko GGA formalism is also applied to optimize the corresponding potential for band structure calculations. Our investigation on the effect of the composition on lattice constant, bulk modulus, band gap, optical dielectric constant, and refractive index shows a non-linear dependence. The thermal properties of these alloys are obtained through the quasi-harmonic Debye model using a set of total energy versus volume calculations obtained with FP-LAPW method. Finally, the energy band gap of $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternary alloys lattice matched to GaAs substrate was investigated. To our knowledge this is the first quantitative theoretical investigation on $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternary alloys and still awaits experimental confirmations.

Résumé

Des calculs ab-initio ont été réalisés sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ dans la phase zinc blende. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation (XC) a été traité par l'approximation du gradient généralisé développée par Wu-Cohen (WC-GGA). Cependant, l'approximation GGA proposée par Engel-Vesko (EV-GGA) a été également appliquée pour les calculs des structures de bandes. L'effet de la composition sur le paramètre cristallin, module de compressibilité, gap énergétique, fonction Les propriétés thermiques de l'alliage étudié sont obtenues à partir du modèle quasi-harmonique de Debye. Enfin, Le gaps énergétique de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat GaAs a été également étudié. A notre connaissance, ce travail constitue une première étude théorique sur ces alliages quaternaires qui attend des confirmations expérimentales.

ملخص

في بحثنا هذا تم استخدام طريقة الحساب (ab-initio) لدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية و الحرارية للخليط $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$. لهذا استعملنا طريقة الامواج المستوية المترابطة خطيا (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية كثافة الدالة. قمنا بحساب الخصائص البنيوية من خلال كمون التبادل و الارتباط (XC) الذي عولج باستعمال تقريب التدرج (WC-GGA) ل Wu-Cohen , بينما استعمل تقريب Engel-Vesko (EV-GGA) لحساب اشروطة الطاقة. تأثير التركيز على ثابت الشبكة, معامل الانضغاط, الفجوة الطاقية و معامل الانكسار بين وجود انحراف لا خطي. كذلك استخدمنا نموذج ديباي الشبه توافقي لتحديد الخصائص الحرارية. اضافة الى ذلك قمنا بدراسة فجوة الطاقة للسبيكة الرباعية $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ التي تتوافق مع ثابت الشبكة للدعامة GaAs. على حد علمنا هذه هي الدراسة النظرية الاولى على السبائك الرباعية $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ و لا تزال تنتظر تأكيدا تجريبيا.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITR I : PRÉSENTATION ET ORIGINALITÉ DES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

I.1. Introduction	06
I.2. Propriétés physiques	06
I.2.1. Configuration électronique des composés	06
I.2.2. Structure cristalline	07
I.3. Première zone de Brillouin	09
I.3.1. les points de haute symétrie	09
I.3.2. Les lignes de haute symétrie	10
I.4. Les transitions de phase	10
I.4.1. composés BeSe et BeTe	11
I.4.2. Composés ZnSe et ZnTe	11
Références	13

CHAPITR II : CADRE THÉORIQUE : Théorie de la fonctionnelle de densité DFT et méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW

II.1. Introduction	16
II.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	16
II.3. Approximations fondamentales	17
II.3.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	17
II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock	18
II.3.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
II.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	19
II.3.3.2. Les équations de Kohn et Sham	20
II.3.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation	22
a- L'approximation de la densité locale (LDA)	23
b- L'approximation du gradient généralisé (GGA)	24
b.1- L'approximation (WC-GGA)	24
II.3.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	24
II.4. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)	26
II.4.1. Introduction	26

II.4.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	27
II.4.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
II.4.2.2. principe de la méthode (LAPW)	30
II.4.3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	31
II.4.4. Développement en orbitales locales	32
II.4.4.1. La méthode (LAPW+LO)	32
II.4.4.2. La méthode (APW+LO)	33
II.4.5. Le concept de la méthode (FP-LAPW)	34
II.5. Code de calculs Wien2k	34
Références	37

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	40
III.1.1. Alliage	40
III.1.2. Classification des alliages	40
III.2. Détails de calcul	41
III.3. Résultats et discussions	42
III.3.1. Composés binaires	42
III.3.1.1 Propriétés structurales	42
III.3.1.2 Propriétés électroniques	45
III.3.1.3 Propriétés optiques	47
III.3.1.4 Propriétés thermiques	53
III.3.1.4.1. Model de Debye	53
III.3.1.4.2. La loi Dulong et Petit	54
III.3.1.4.3. Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye	54
III.3.1.4.4. Effet de la température et la pression	56
1- Le paramètre de réseau et le module de compressibilité	56
2- Le coefficient de dilatation thermique	59
3- La capacité calorifique à volume constant C_v et à pression constante C_p	60
4- L'entropie S	62
5- La température de Debye θ_D	63
III.3.2. Alliages ternaires	65
III.3.2.1. Propriétés structurales	65

III.3.2.2. Propriétés électroniques	68
III.3.2.3. Propriétés thermiques	70
1- La température de Debye θ_D	70
2- La capacité calorifique à pression constante C_p et à volume constante C_v	71
3- L'entropie de système S	72
III.3.3. Alliages quaternaires	73
III.3.3.1. Propriétés structurales	73
III.3.3.2. Propriétés électroniques	74
III.3.3.3. Propriétés optiques	76
III.3.4. Etude de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat binaire GaAs	78
Références	80

CONCLUSION GENERALE

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.	06
<i>Tableau I-2</i>	La configuration électronique le nombre atomique des éléments étudiés.	07
<i>Tableau I-3</i>	Paramètre de maille de nos composés étudiés.	
<i>Chapitre III</i>		
<i>Tableau III-1</i>	Paramètre de réseau a_0 et module de compressibilité B_0 pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	44
<i>Tableau III-2</i>	Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites directes et indirectes des composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	47
<i>Tableau III-3</i>	La fonction diélectrique statique $\epsilon_I(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	52
<i>Tableau III-4</i>	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BeS, BeSe, ZnS et ZnSe.	66
<i>Tableau III-5</i>	Gaps énergétiques des alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ calculés par la WC-GGA et l'EV-GGA et comparés à d'autres valeurs théoriques.	68
<i>Tableau III-6</i>	Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 et gap d'énergie E_g pour le quaternaire $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$.	73

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre I</i>		
<i>Figure I-1</i>	Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.	08
<i>Figure I-2</i>	Zone de Brillouin de la structure Zinc-blende.	10
<i>Chapitre II</i>		
<i>Figure III-1</i>	Le diagramme du calcul self consiste de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.	26
<i>Figure III-2</i>	Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».	28
<i>Figure III-3</i>	L'organigramme des programmes du code Wien2k.	36
<i>Chapitre III</i>		
<i>Figure III-1</i>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	43
<i>Figure III-2</i>	Structure de bande des composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe en utilisant l'approximation WC-GGA.	46
<i>Figure III-3</i>	Structure de bande des composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe en utilisant l'approximation GGA.	46
<i>Figure III-4</i>	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction l'énergie pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	50
<i>Figure III-5</i>	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	51
<i>Figure III-6</i>	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	53
<i>Figure III-7</i>	Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	57
<i>Figure III-8</i>	Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et la pression (b) pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	58
<i>Figure III-9</i>	Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de	59

	la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	
Figure III-10	Variation de la capacité calorifique à volume constante en fonction de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	60
Figure III-11	Variation de la capacité calorifique à pression constante en de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	61
Figure III-12	Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	62
Figure III-13	Variation de la température de Debye en fonction la température (a) et la pression (b) pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.	64
Figure III-14	Variation du paramètre du réseau a_0 (a) et module de compressibilité B_0 (b) en fonction la concentration pour les alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$.	67
Figure III-15	Variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration pour $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ en utilisant la WC-GGA et l'EV-GGA.	69
Figure III-16	Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température (a) et la pression (b) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$.	70
Figure III-17	Variation de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$.	71
Figure III-18	Variation de la capacité calorifique à volume constante C_v en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$.	72
Figure III-19	Variation de l'entropie S en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$.	72
Figure III-20	Variation du paramètre de réseau a_0 (a) et du module de compressibilité B_0 (b) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ en fonction de la concentration de y(Se) et de la concentration de x(Be).	74
Figure III-21	Variation des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ en utilisant l'EV-GGA	75
Figure III-22	Contour de l'énergie de formation (mRyd/cellule) en fonction des	76

	compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$.	
Figure III-23	Contour d l'indice de réfraction en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$.	77
Figure III-24	Contour de la fonction diélectrique en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$.	78
Figure III-25	Variation des gaps énergétiques de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ en fonction de la composition x en utilisant WC-GGA et l'EV-GGA pour le substrat GaAs.	79

Introduction générale

Introduction

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

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

Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constante diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération [1, 2], dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs et les transistors et les diodes laser pulsées.

Les chalcogénures de Béryllium Be-VI tels que BeS, BeSe et BeTe fournissent des aspects intéressants pour l'investigation de la physique fondamentale, car ils présentent une liaison covalente et réduisent la polarité des éléments. Ces composés sont technologiquement importants puisque leurs applications vont de la catalyse à la microélectronique en passant par les dispositifs luminescents [3-5] et ils sont potentiellement favorables pour les applications technologiques photovoltaïques.

Le sélénure de zinc (ZnSe), le tellure de zinc (ZnTe) et le sulfure de zinc (ZnS) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI 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.

L'incorporation de l'élément Be dans les composés ZnSe et ZnTe affecte fortement les propriétés physiques de ces matériaux. Les avantages de l'incorporation de ce dernier est de renforcer les réseaux fortement ioniques, avec des effets concomitants sur la génération et la propagation des défauts, ainsi que la durée de vie des dispositifs [6-9]. Cependant, les alliages

quaternaires $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ où l'élément Be est incorporé sont très attractifs pour la gamme du visible moyen, c'est-à-dire les jaunes à vert diodes laser (LDs) et les diodes électroluminescentes (LEDs) [10-12]. Ce système est très efficace pour renforcer les liaisons atomiques en raison de l'inclusion des composés BeSe et BeTe qui ont des énergies de cohésion élevées.

A notre connaissance, aucun travail théorique ou expérimental n'a été réalisé sur les propriétés physiques du quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat GaAs.

Le but de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-x}$ à partir d'une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Après cette introduction, le mémoire s'organise autour de trois chapitres :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et décrire leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente la méthode ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-x}$. Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code *Wien2k*.

Au troisième 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 essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Référence

- [1] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.
- [2] H.X. Jiang, G. Brown, J.Y. Lin, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6701.
- [3] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
- [4] S.Asano, N.Yamashita,Y.Nakao, Phys. Status Solidi 89(1978) 663.
- [5] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
- [6] I. Nomura, Y. Nakai, K. Hayami, T. Saitoh, K. Kishino, Phys. Stat.Solidi (b) 243 (2006) 924.
- [7] C. Verie, J. Crystal Growth 185/185 (1998) 1061.
- [8] P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka and J Luitz 2001 WIEN2K An Augmented Plane Wave + Lo-cal Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz (Techn. Universit`at, Austria, Vienna).
- [9] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [10] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [11] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244.
- [12] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, (1998) 2257.

Chapitre I

*Présentation et originalité des
matériaux étudiés*

I.1. Introduction

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

Les chalcogénures à base de Béryllium appartiennent à la famille des semi-conducteurs II-IV. Ces composés se caractérisent par une bande interdite de nature indirecte. Ils sont en effet de bons candidats dans le contexte des efforts dépensés pour élaborer de nouveaux dispositifs optoélectroniques capables d'émettre dans les régions verte et bleue du spectre [1].

I.2. Propriétés physiques

I.2.1. Configuration électronique des composés

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

I-A-B	II-A-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li ³	Be⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Ca²⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Zn³⁰	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Cd⁴⁸	Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴	At ⁸⁵
	Hg⁸⁰					

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

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

Elément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Zinc (Zn)	30	[Ar] $3d^{10} 4s^2$
Béryllium (Be)	4	[He] $2s^2$
Sélénium (Se)	34	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$
Tellurure (Te)	52	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$

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

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

I.2.2. Structure cristalline

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

comme une structure ouverte d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers. L'arête du cube, notée a , est le paramètre de maille du matériau. Le tableau (I-3) récapitule les valeurs de (a) dont nous aurons besoin.

Composé	Paramètre de maille a (Å)
BeSe	5.137 [3]
BeTe	5.617 [3]
ZnSe	5.668 [4]
ZnTe	6.103 [4]

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

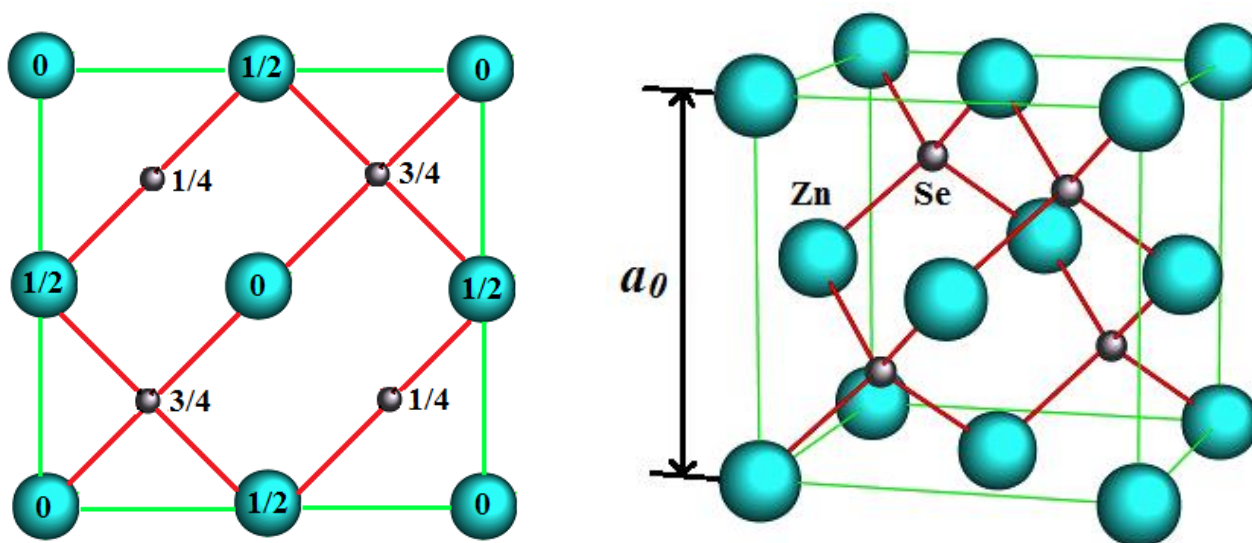


Figure I-1 : Réseau cristallin de la structure Zinc-blende.

I.3. Première zone de Brillouin

En physique de solide, la notion «zone de Brillouin» est nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle important [5]. 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 [6]. Cette maille élémentaire du réseau réciproque qui est le plus petit volume. Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure I-2), et elle présente un centre de symétrie à l'origine noté : Γ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont : Δ , Λ , Σ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeure dans la théorie de structure de bande [7].

I.3.1 Les points de haute symétrie

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{Les coordonnées sont : } k_w = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, 1 \right)$$

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

l'octaèdre avec les coordonnées : $k_z = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 1 \right)$

I.3.2 Les lignes de haute symétrie

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

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

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

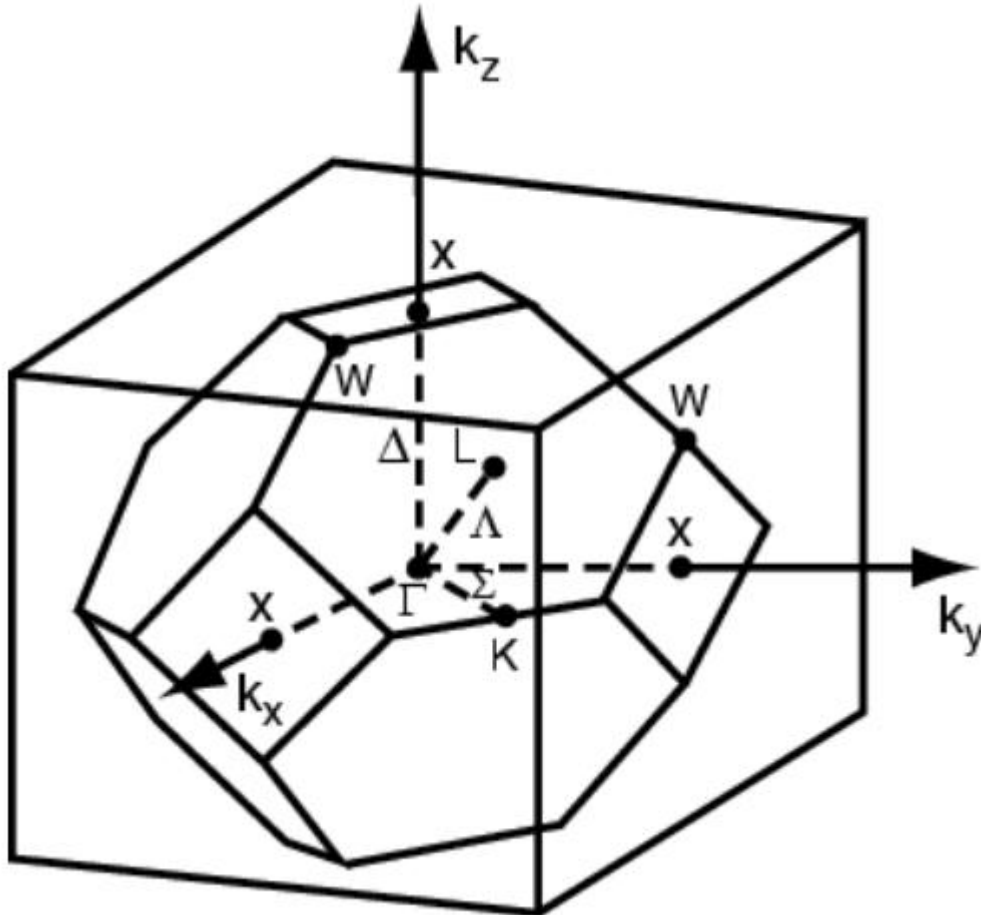


Figure I-2 : Zone de Brillouin de la structure zinc-blende.

I.4. Les transitions de phase

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

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

I.4.1. Composés BeSe et BeTe

En raison de la nécessité croissante des semi-conducteurs pour les dispositifs électriques et optiques, les chalcogénures alcalinoterreux AX (A=Ca, Mg, Sr, Be, Ba ; X= O, S, Se, Te) ont été largement étudiées [8]. En particulier, les chalcogénures de béryllium BeS, BeSe et BeTe sont actuellement utilisés comme des matériaux prometteurs pour les diodes laser bleu-vert et laser électroluminescentes [9], et ils sont potentiellement un bon choix pour des applications technologiques en raison de leur dureté [10]. Ils ont aussi des applications dans le domaine des dispositifs luminescents [11, 12]. Parmi les chalcogénures alcalinoterreux d'éléments du groupe IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), seuls les composés BeS, BeSe et BeTe cristallisent dans la structure zinc blende (B3) tandis que BeO et MgTe adoptent la structure wurtzite et le reste ont une structure roksalte. Les composés de Bore BN, BP et BAs sont similaire aux chalcogénures de béryllium présentant dans les conditions ambiantes la même structure cristalline. Les études expérimentales récentes montrent que les chalcogénures de béryllium BeSe, BeTe ont une transition de phase de la structure zinc blende (B3) à la structure NiAs (B8), et le reste ont une transition de phase entre la structure NaCl (B1) et la structure CsCl (B2) [13]. Les résultats expérimentaux récents ont montré une transition de phase de la structure zinc blende (B3) à la structure NiAs (B8) pour les composés BeSe et BeTe sont 56 ± 5 GPa et 39 ± 5 GPa [3]. Il a été également constaté que ces composés ont fait l'objet de nombreuses études théoriques. Quelques travaux théoriques ont donné des résultats théoriques sur la pression de la transition de phase de ces composés pour le composé BeSe : 40, 42 GPa [14] et 42.7 GPa [15] et pour le composé BeTe : 28, 29 GPa [14] et 32.2 GPa [15].

I.4.2. Composés ZnSe et ZnTe

Les chalcogénures de zinc ZnX (X = S, 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 applications considérables dans les dispositifs optoélectroniques. Dans les conditions ambiantes, les chalcogénures de zinc cristallisent dans la structure zinc blende.

Bien que ces trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe sont de la même famille et ont la même phase naturelle, 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) [16, 17]. Jusqu'à présent, plusieurs expériences ont été menées sur leur transition de phase. Ces expériences mesurent la pression de transition de phase de ZnSe et donnent des valeurs d'environ 13.5 GPa [18]. Les expériences de Raman ont montrées l'existence des anomalies au-dessous de cette pression [19, 20]. *McMahon* et *Nelmes* [21] ont observé cependant une transition continue très lente de NaCl \rightarrow Cmcn à 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 phase de haute pression de ZnSe se produit à une pression autour de 13.7 GPa [22, 23, 24].

Le composé ZnTe présente un comportement différent sous haute pression, en transformant à la phase du cinnabare à 9.5 GPa [25]. D'autres résultats des études expérimentaux et théoriques de la phase de transition de ZnTe [18, 26, 27] ont confirmé l'existence de trois phases de transitions (zinc blende \rightarrow cinnabare \rightarrow Cmcn), bien que la présence d'une structure roksalte après Cmcn reste incertaine.

Références

- [1] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. litz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim and U. Lunz, (1997) *Phys. Status Solidi B*202: 645.
- [2] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [3] H. Luo, K. Ghandehair, R. G. Geene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. B* 52, (1995) 7058.
- [4] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, *Phys. Rev. B* 57, (1998) 2257.
- [5] V. Fock, *Z. phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (12927).
- [6] Slater, J. C. (1930), *Rev.* 35, 210.
- [7] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [8] G. Kalpana, G. Pari, A.K. Bhattacharyya, *Int. J. Mod. Phys. B* 12 (1998) 1975.
- [9] A. Waag, F. Fischer, H.J. Lugauer, T. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zhender, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Moller, G. Landwehr, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 792.
- [10] Ch. Verie, in *Proceedings of the International Conference on Heteroepitaxy Growth, Characterization and Device Applications*, edited by B. Gill and R.-L. Aulombaud (World Scientific, Singapore, 1995),p.73.
- [11] R. Pandey, S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 211.
- [12] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 66 (1992) 515.
- [13] S.T. Weir, Y.K. Vohra, and A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 4221.
- [14] Y. Al-Douri, H. Baaziz, Z. Charifi, Ali H. Reshak. *Physica B* 407 (2012) 286–296.
- [15] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mujica, *Phys. Status Solidi B* 198 (1996) 439.
- [16] S. Ves, W. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen and M. Cardona, *phys. Rev. B* 42 (1990) 9113.
- [17] K.J. Chang, S. froyen and M.L. Cohen, *Solid State Commun.* 50 (1984) 105.
- [18] R.J. Nelmes and M.I. McManhon, *Semiconductor and Semimetals*, vol. 54 (1998), ed. T. Suzuki, P. Willian, and R. K. Willardson and references therein, Academic, New York (1998).
- [19] R. G. Greene, H. A. Luo, and A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids* 56, (1995) 521.
- [20] Ch.-M. Lin, D.-S. Chuu, T.-J. Yang, W.-Ch. Chou, J.-A. Xu, and E. Huang, *Phys. Rev. B* 55, (1997) 13641.
- [21] R. J. Nelmes, and M. I. McMahan, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 663.

- [22] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloy. Compd. 5 (2003) 22.
- [23] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, Phys. Rev. B 52 (1995) 4658.
- [24] S. Ves, K. Stroössner, N.E. Christensen, C.K. Kim, M. Cardona, Solid State Commun. 56 (1985) 479.
- [25] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gauthier, and J.P. Itié, Phys. Rev. B 48 (1993) 8683.
- [26] G.-D. Lee and J. Ihm, Phys. Rev. B 53, 7622 (1996).
- [27] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55 (1997) 13 025.

Chapitre II

Cadre théorique :

*Théorie de la fonctionnelle de la
densité DFT et méthode des ondes
planes augmentées FP-LAPW*

II.1. Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de **Schrödinger**. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de **Schrödinger** qui s'écrit sous la forme :

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

Où : H : est l'Hamiltonien du système

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

E : l'énergie totale du système

L'hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante :

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

Soit

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

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.

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

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

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

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

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

II.3. Approximations fondamentales

II.3.1. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

L'approximation de **Born** et **Oppenheimer** [1] permet de simplifier l'équation de **Schrödinger** en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont bien plus lourds que les électrons et par conséquent on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige 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.

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

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. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.3.2. Les approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par *Hartree* [2]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{II-5})$$

L'approximation *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_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* [3] 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 :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-6})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

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

Pour résoudre l'équation de *Schrödinger* avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [4] et *Fermi* [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [6], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

II.3.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par *Hohenberg* et *Kohn* [7].

Le premier théorème établit la correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ et le potentiel externe V_{ext} . En conséquence, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E = E [\rho (r)] \quad (\text{II-7})$$

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).

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

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-8})$$

Où

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-9})$$

Où

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II-10})$$

Soulignons que la fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de **Hohenberg** et **Kohn** ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.3.3.2. Equations de Kohn et Sham

Kohn et **sham** [8] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-11})$$

où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de **Hartree**, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation, et $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de **Kohn** et **sham** de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de **Schrödinger** « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de **Kohn** et **Sham** sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

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

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

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

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de **Schrödinger** afin d'obtenir les φ_i :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

$i = 1, \dots, N$.

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-15})$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$ est obtenu pour lequel l'équation (II-11) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II.3.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

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

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

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

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

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

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations qui sont *LDA* et *GGA*.

a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité local (*Local Density Approximation LDA*) [9] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \vec{r} ,

dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [10,11]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-16})$$

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 :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-17})$$

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 :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

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

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-19})$$

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* [12], *Vosko-Wilk-Nussair* [13], *Perdew-Zunger* [14] à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (*Variational Quantum Monte-Carlo VQMC*) effectué par *Ceperley et Alder* [15].

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 en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-20})$$

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 *Perdew et al* (1991) [16] et *Perdew et al* (1996) [17] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [18] et *Perdew* [19]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de *Wu et Kohn* (*WC*) d'où la construction est transparente et libre de paramètres.

b.1. Approximation WC-GGA

Récemment, *Z. Wu et R.E. Cohen* (*WC*) [20] ont proposé une nouvelle approximation (*GGA*) de la fonctionnelle d'énergie-échange, utilisée en combinaison avec l'approximation *PBE* de la fonctionnelle d'énergie-corrélation [17]. Elle a apporté une amélioration significative par rapport (*LDA*) et *PBE* pour les paramètres de réseau et module de compressibilité de solides. L'approximation (*WC*) a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation *GGA*. La (*WC*) est facile à mettre en œuvre, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

II.3.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-21})$$

Les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de la base et les C_{ij} les coefficients du développement en série de $\psi_i(\vec{r})$. Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de **Kohn** et **Sham**. En utilisant le principe variationnel, les solutions des équations de **KS** permettent de déterminer les C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent bien évidemment l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de **Brillouin** permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II-1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-22})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S 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-15).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-23})$$

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.

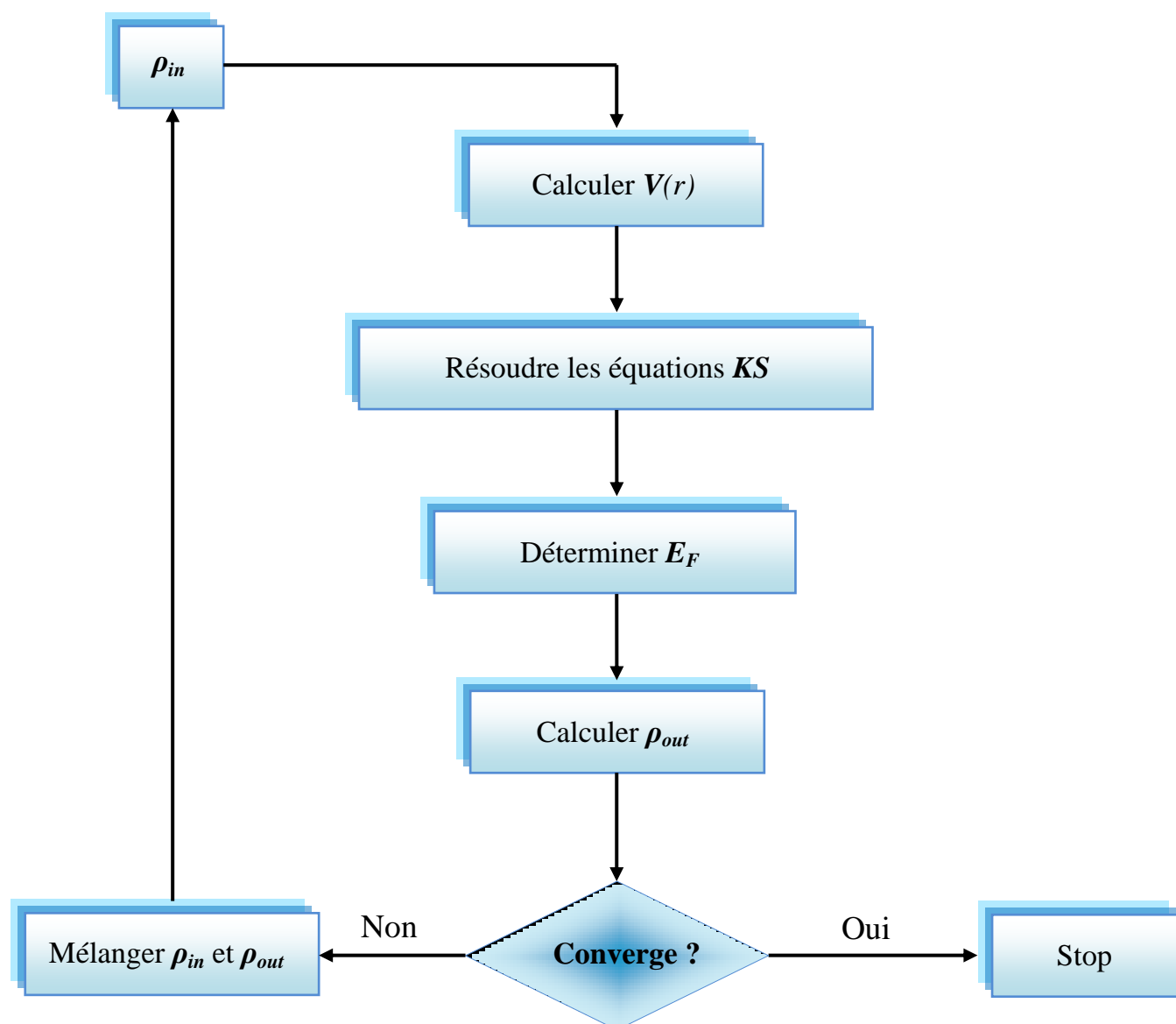


Figure II-1 : Le diagramme du calcul self consistant de la Théorie Fonctionnelle de la Densité.

II.4. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.4.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de *Khon-Sham*. Il existe plusieurs

méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles on trouve les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [21, 22], qui permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (*OPW*) et leurs dérivées [22, 23] sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [24]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [25] : Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales « muffin-tin » linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.4.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (*LAPW*) [26, 27] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) de *Slater* (1937-1964) [28, 29]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel sur la méthode (*APW*) et ces motivations dans la méthode (*LAPW*).

II.4.2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode *APW* (*Augmented Plane Wave*) [24] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation *Muffin-tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

- 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 $R\alpha$, 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 (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (Figure II-2).

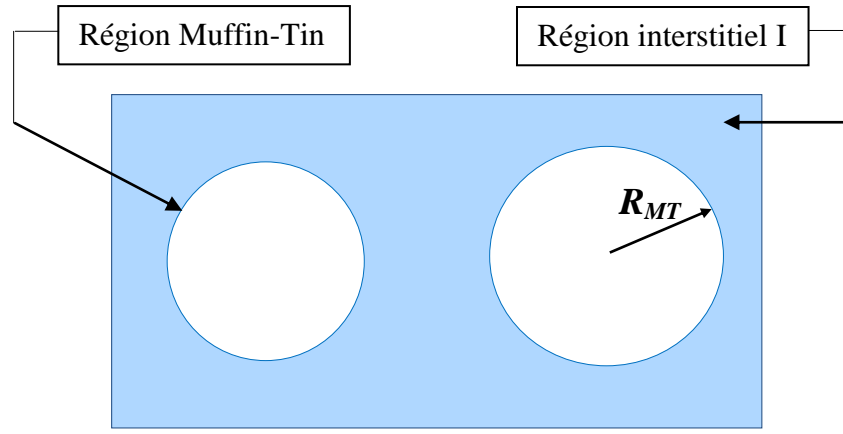


Figure II-2 : Représentation de potentiel Muffin-Tin «MT».

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-24})$$

où R_α est le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-25})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le potentiel *Muffin-Tin*. Les fonctions radiales définies par l'équation (II-25) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [30]. Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-26})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement. Le chevauchement est construit en utilisant la relation (II-26) et en intégrant par parties.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [30-33]. Il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que E_l est égale à la valeur propre. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compacts (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [34], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-27})$$

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

R : est le rayon de la sphère.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients G_C 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). En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode (APW), ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.27). 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 plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode (APW) ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [35] et par *Andersen* [25]. 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*.

II.4.2.2 Principe de la méthode LAPW

La méthode *LAPW* [26, 27] 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 $U_l^\bullet(r)Y_{lm}(r)$. Les fonctions U sont définies exactement comme dans la méthode (*APW*) avec E_l fixe (Equation. **II-26**). La dérivée de U_l par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-28})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode (*FP-LAPW*) :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-29})$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la A_{lm} pour les fonctions U_l . On remarque que dans la méthode (*LAPW*), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode *APW*), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (*LAPW's*) qui

possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (*APW's*) dans la méthode (*APW*). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-30})$$

Où

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

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$, respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (*LAPW*) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l . Dans le cas où ceci est impossible, on peut 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** [36] 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** [37] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de *cut-off* des ondes planes.

II.4.3 Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions d'ondes augmentées U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à chaque état du cœur, et elles sont strictement confinées dans la sphère *MT*. Malheureusement 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 le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode (*FP-LAPW*) exige un choix sensible du paramètre E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

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

II.4.4. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode (*LAPW*) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [25]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [38,39] et les métaux de transition [40,41]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.4.1. La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode (*LAPW*) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [37] a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2}) \right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

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.

II.4.4.2. 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* [42] 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 (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de 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 :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-32})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-33})$$

Pour trouver des résultats précis, l'ensemble de la base (*APW+lo*) semble exiger une taille comparable à la base dans la méthode (*APW*). C'est moins que dans la méthode (*LAPW+LO*). On utilise (*APW+lo*) pour les états qui convergent difficilement (états *f* ou *d*, atomes avec une petite sphère par exemple). Alors la taille de cette base est similaire en taille à celle de la méthode (*APW*), et le calcul converge rapidement.

II.4.5. Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [43] 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-Potential* » Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II-34})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

II.5. Code de calculs Wien2k

Une implémentation réussie de la méthode (*FP-LAPW*) est le programme *Wien2k*, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luiz* [44]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [45,46], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [47], les oxydes non ferromagnétiques [48] et même les molécules [49].

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 II-3).

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.

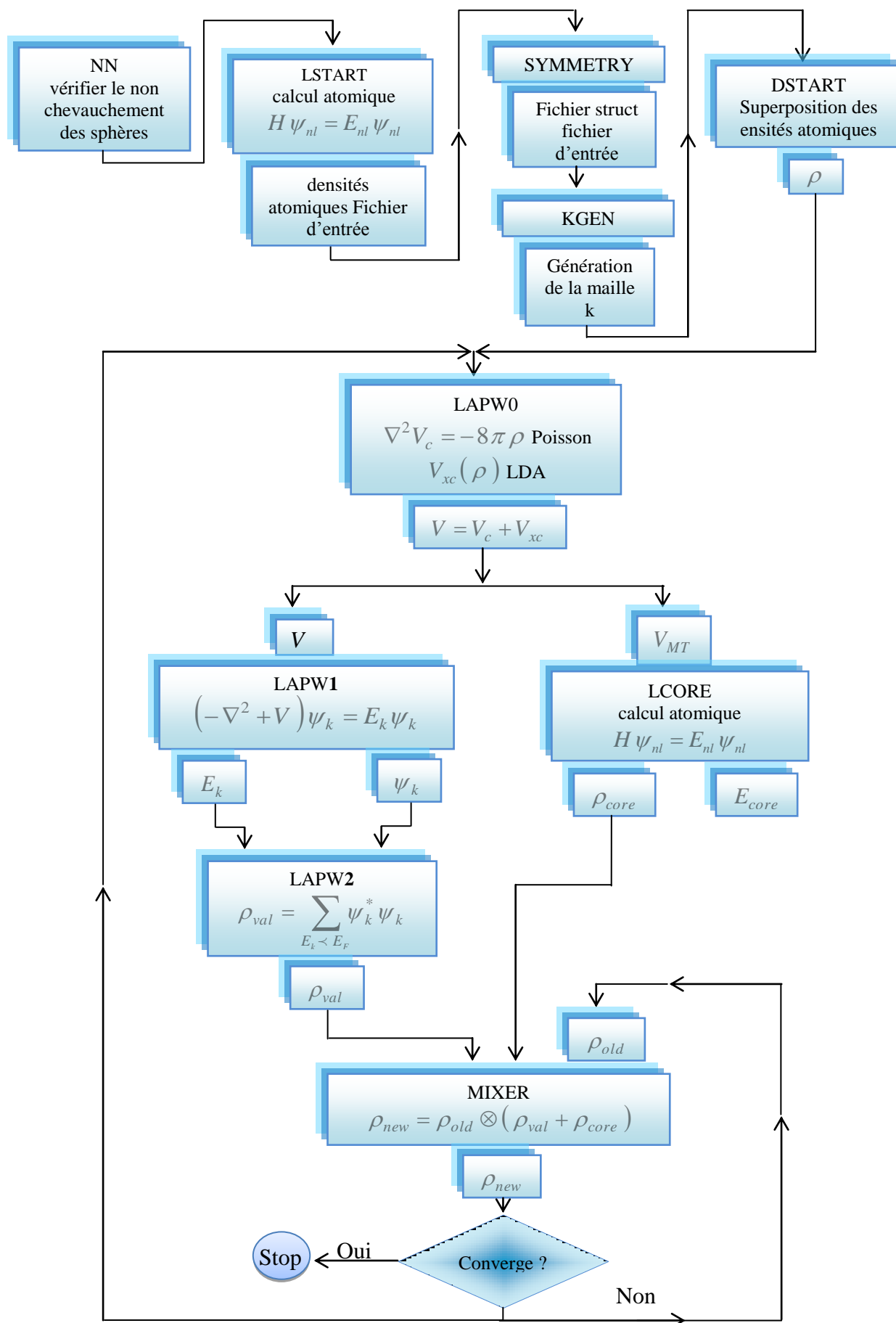


Figure II-3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457.
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, (1928) 89.
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [4] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, (1930) 376.
- [5] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, (1928) 73.
- [6] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom” *Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc.* 26: (1930) 376-385.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 864, (1964) 136.
- [8] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev. B* 140, (1965) 1133.
- [9] R. M. Dreizler and J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (1985), (Plenum, NewYork)
- [10] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, (1988) 3098.
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992), 6671.
- [12] E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.*, 34, (1938) 678.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, (1980), 1200.
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, (1981) 5048.
- [15] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566.
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, (1992) 6671.
- [17] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 3865.
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8800.
- [19] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, *Academie Verlag, Berlin*, 11(1991).
- [20] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, (2006) 235116.
- [21] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, (1928) 555.
- [22] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. (1965) 8.
- [23] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, (1940) 1169.
- [24] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, (1937) 846.
- [25] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [26] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1993.
- [27] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* 4, (1992) 7451.
- [28] O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett* 50, (1983) 697.

- [29] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, (1974) 1295.
- [30] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, (1970) 811.
- [31] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295 (1974).
- [32] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [33] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [34] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, in application of multiple scattering theory to Materials Science, W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceedings No. 253, 357 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992).
- [35] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 2041.
- [36] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979) 661.
- [37] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [38] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [39] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [40] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [41] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [42] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [43] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [45] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [46] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [47] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [48] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [49] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$. Cependant, ces connaissances passent par une bonne compréhension des propriétés fondamentales de ces alliages.

III.1.1. Alliage

D'une manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant deux ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Maintenant, on définit un alliage comme une combinaison d'atomes, ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celle des constituants. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline et l'intérêt pratique des semi-conducteurs ont 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.

III.1.2. Classification des alliages

L'intérêt des semi-conducteurs est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages. On sait par exemple obtenir des alliages binaires, ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

- **Alliage binaire** : est constitué de deux éléments A et B sur la forme AB .
- **Alliage ternaire** : ce type d'alliage 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 x . 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.

- **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.

III.2 Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés physiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (*FP-LAPW*) [1]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (*DFT*) [2] est implémentée dans le code *Wien2k* [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation sont traités dans le cadre de l'approximation du Gradient Généralisé (*WC-GGA*) paramétrées par *Wu-Cohen* (2006) [4]. De plus, et pour les propriétés électroniques seul, nous avons utilisé l'approximation (*EV-GGA*) développée par *Engel et Vosko* (1993) [5]. 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 qui reste). La valeur du rayon *Muffin-tin* R_{MT} a été fixée à 2.3, 2.1, 2.2, 2.0 a.u. pour Zn, Be, 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). Dans nos calculs, nous avons traité les états Zn : [Ar] ($3d^{10}4s^2$), Be : [He] ($2s^2$), Se : [Ar] ($3d^{10}4s^24p^4$), Te : [Kr] ($4d^{10}5s^25p^4$) comme étant des états de valence. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de 0.1mRyd.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Composés binaires

III.3.1.1. Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, thermodynamiques...).

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de *Murnaghan* [6] qui est donnée par l'expression suivante :

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

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 :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La figure suivante (III-1) illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

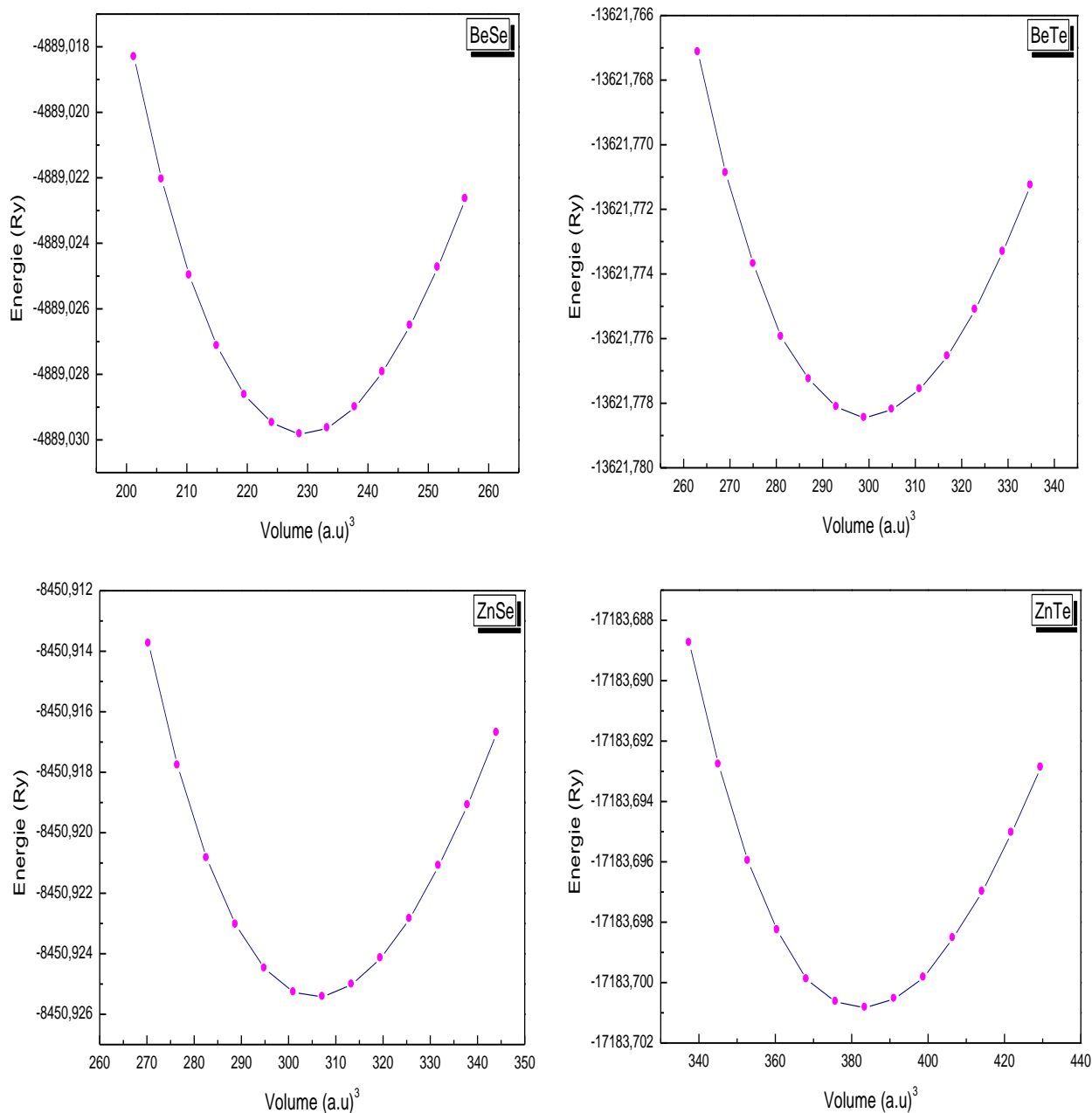


Fig. III-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

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 (III-1). Nous avons ainsi inclus dans le tableau les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

En comparant nos résultats des paramètres de maille calculés par l'approximation (*WC-GGA*) avec les valeurs expérimentaux, on constate une surestimation légère avec une différence d'ordre 0.07% et 0.03% pour les composés BeSe et BeTe respectivement. Par contre pour les composés ZnSe et ZnTe, ils sont sous-estimés avec une différence d'environ 0.15% et 0.06%, respectivement.

Contrairement au paramètre de réseau, le module de compressibilité B_0 par rapport à celui de l'expérimental est sous-estimé pour les composés binaires BeSe et BeTe de l'ordre de 13.20% et 9.58%. Cependant, les composés ZnSe et ZnTe sont surestimés avec un ordre de 2.33% et 1.35% respectivement. On conclut que les valeurs des paramètres structuraux obtenus par l'approximation (*WC-GGA*) sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et avec les autres travaux théoriques.

Composé	Paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$			Module de compressibilité B_0 (GPa)		
	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
BeSe	5.141	5.137 ^a	5.14 ^h , 5.037 ^b , 5.178 ^c	79.85	92 ^a	80 ^b , 75 ^c , 79.53 ^h
BeTe	5.619	5.617 ^a	5.6 ^h , 5.671 ^d , 5.663 ^c ,	60.40	66.8 ^a	60 ^b , 59.9 ^h , 67 ^a
ZnSe	5.659	5.668 ^f	5.635 ^f , 5.666 ^g	66.21	64.7 ⁱ	63.9 ^j , 67.32 ^g
ZnTe	6.099	6.103 ^f	6.074 ^f , 6.198 ^d , 6.054 ^e	51.59	50.9 ^k	51.75 ^e , 47.7 ^l

^aRef[7], ^bRef[8], ^cRef[9], ^dRef[10], ^eRef[11], ^fRef[12], ^gRef[13], ^hRef[14], ⁱRef[15], ^jRef[16], ^kRef[17], ^lRef[18].

Tableau III-1 : Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B_0 pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

III.3.1.2. Propriétés électroniques

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques des composés binaires. En physique de 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, les énergies de gap (E_g), les densités d'états.

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergies des composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant les deux approximations ($WC-GGA$) et ($EV-GGA$). Les structures de bandes obtenues pour chaque composé par l'utilisation de deux approximations ont presque la même allure, c'est pour ceci que seulement les courbes obtenues en utilisant la ($WC-GGA$) sont illustrées dans les figures (III-2) et (III-3). À partir de ces courbes, nous pouvons remarquer que pour les composés BeSe et BeTe, le maximum de la bande de valence est situé au point de symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie X. Par conséquent, BeSe et BeTe possèdent un gap indirect suivant la direction ($\Gamma \rightarrow X$). Pour les composés ZnSe et ZnTe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au point symétrie Γ . Par conséquent, les deux composés possèdent un gap direct sous la direction ($\Gamma \rightarrow \Gamma$).

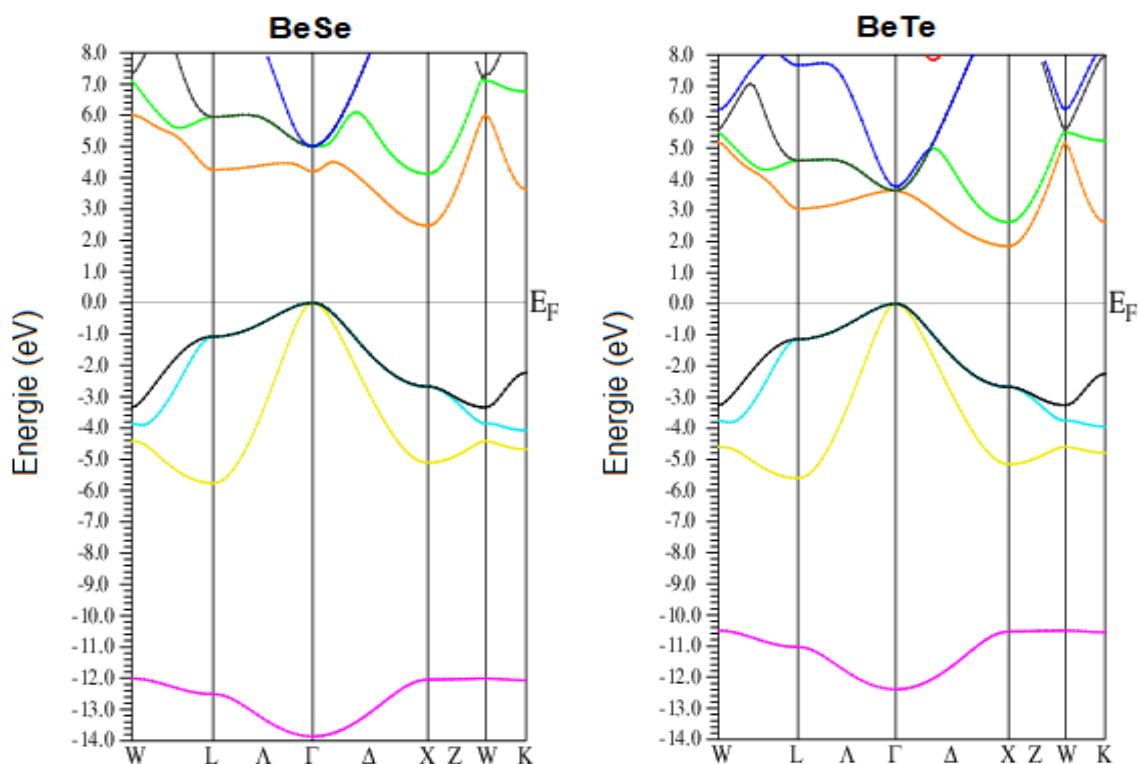


Figure III-2 : Structure de bande des composés BeSe et BeTe en utilisant l'approximation WC-GGA.

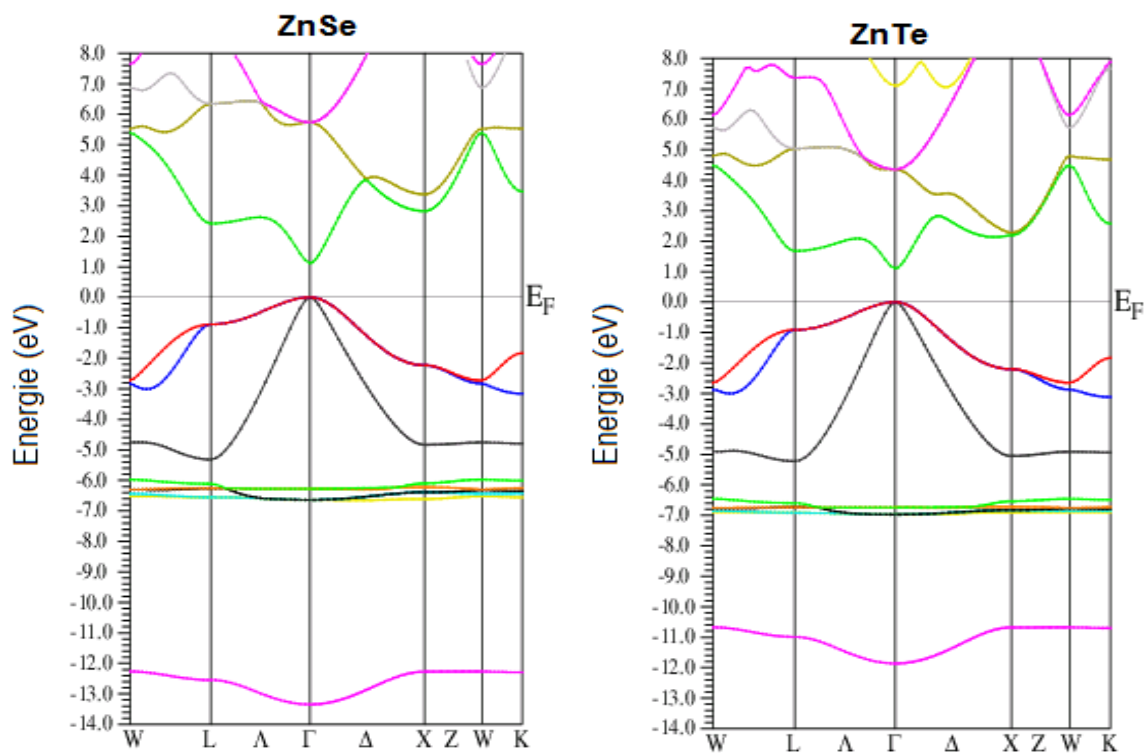


Figure III-3 : Structure de bande des composés ZnSe et ZnTe en utilisant l'approximation WC-GGA.

Les résultats des gaps d'énergies direct et indirect obtenues par les deux approximations (*WC-GGA*) et (*EV-GGA*) sont rassemblés dans le tableau (III-2), et ils sont comparés avec les données expérimentales et les résultats de d'autres travaux théoriques. On constate que les valeurs des gaps d'énergies obtenues par l'approximation (*WC-GGA*) sont en bon accord avec les valeurs théoriques des autres travaux, mais ces valeurs sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles. Cette sous-estimation du gap par rapport à l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) pour les semi-conducteurs et les isolants. Les valeurs des gaps calculées en utilisant l'*EV-GGA* sont plus proches de l'expérience par comparaison avec celle obtenue par l'utilisation de la (*WC-GGA*). L'approximation (*EV-GGA*) apporte une amélioration considérable aux valeurs des gaps énergétiques.

	Nos calculs		E_g (eV)	Autres calculs
	WC-GGA	EVGGA	Exp	
BeSe (Γ - X)	2.470	3.597	4.5 ^a	3.64 ^b , 3.61 ^c , 2.43 ^f
BeTe (Γ - X)	1.851	2.773	2.7 ^a	2.81 ^b , 1.79 ^e , 1.80 ^f
ZnSe (Γ - Γ)	1.124	2.081	2.68 ^g	1.863 ^h , 1.848 ^d , 2.50 ⁱ
ZnTe (Γ - Γ)	1.101	1.830	2.28 ^j	1.57 ^b , 2.10 ^k , 1.01 ^b

^aRef[19], ^bRef[10], ^cRef[20], ^dRef[21], ^eRef[22], ^fRef[14], ^gRef[23], ^hRef[24], ⁱRef[25], ^jRef[26], ^kRef[12].

Tableau III-2 : Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites directes et indirectes des composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe (en eV).

III.3.1.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide décrivent l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques. Nous avons étudié et déterminé dans cette section les propriétés optiques des composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe pour la

compréhension de la nature de ces composés et pour donner une idée claire de ses applications dans des dispositifs optoélectroniques.

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

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) \quad \text{(III-3)}$$

La constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe dans le cas d'un champ dynamique [27-30]. Cette fonction est la somme de deux composantes : $\varepsilon_1(\omega)$ composante ou partie réelle et $\varepsilon_2(\omega)$ composante ou partie imaginaire telle que :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{(III-4)}$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ est reliée à la polarisation, et la partie imaginaire dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption. Les deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique peuvent être obtenues à partir des relations de **Kramers-Kronig** [31,32] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega_{12})} d\omega' \quad \text{(III-5)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega_{12})} d\omega' \quad \text{(III-6)}$$

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

Parmi les propriétés optiques qui décrivent l'interaction de la lumière avec le milieu, on trouve l'indice de réfraction complexe. La connaissance de l'indice de réfraction des semi-conducteurs est importante dans la conception et l'analyse des lasers à hétéro-structure et autres dispositifs semi-conducteurs de guidage d'ondes [33]. Cette quantité $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ peut être obtenue à partir de la connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, et ces dernières peuvent être écrites en fonction de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k comme suivant :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III-7})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III-8})$$

Où l'indice de réfraction réel $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction que l'on appelle également l'indice d'atténuation $k(\omega)$ peuvent être donnés par les deux relations suivantes [34,35] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-9})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-10})$$

A basse fréquence ($\omega=0$) et à partir de la relation (III-9), nous obtenons la relation suivante :

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \quad (\text{III-11})$$

Dans les calculs des propriétés optiques des composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe par l'approximation (WC-GGA), nous avons utilisé le paramètre de maille d'équilibre et un nombre de 5000 de points k dans la zone de Brillouin, parce que le calcul de ces propriétés exige un grand nombre de valeurs propres correspondant à des vecteurs propres.

Les résultats de calcul de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie allant de 0 à 25 eV pour ces composés binaires sont illustrés dans la figure (III-4). L'analyse de ces spectres montre que le comportement de $\varepsilon_2(\omega)$ est presque similaire pour tous les quatre composés, et les premiers points critiques de la fonction diélectrique qui correspond aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 3.14, 2.19, 1.15 et 1.07 eV pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe, respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, alors les valeurs des points critiques correspondent la transition (Γ_v-X_c) pour BeSe, BeTe et la transition ($\Gamma_v-\Gamma_c$) pour ZnSe et ZnTe. Ainsi, nous remarquons à côté du pic fondamental les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés 6.12, 5.04, 5.35 et 4.45 eV. Ces pics caractérisent les transitions (L_v-L_c).

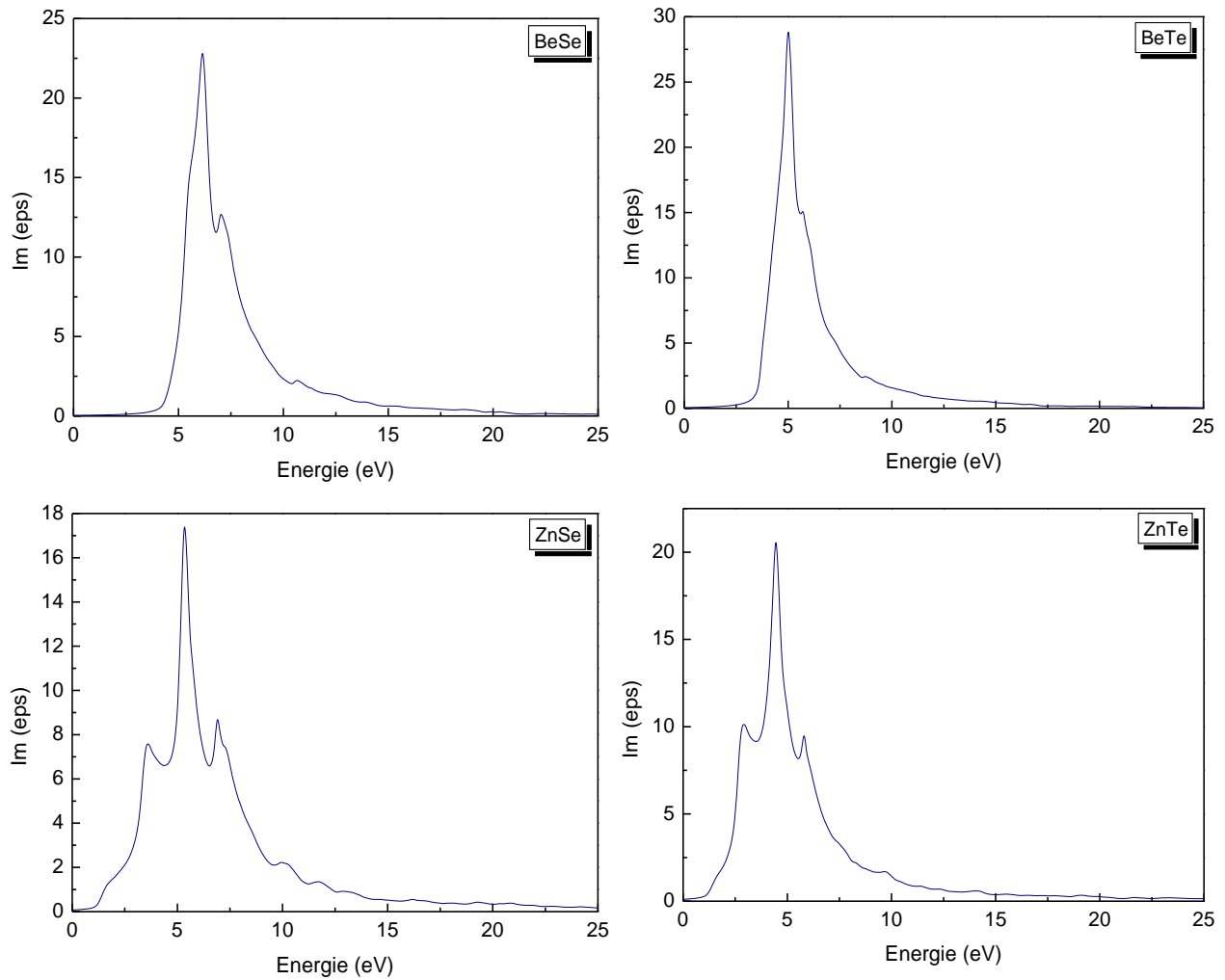


Figure III-4 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

La figure (III-5) montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe. Le passage à zéro des quatre spectres signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\epsilon_1(\omega)$ s'annule aux valeurs d'énergie suivantes : 6.26(BeSe), 5.12(BeTe), 5.50(ZnSe) et 4.53(ZnTe), où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

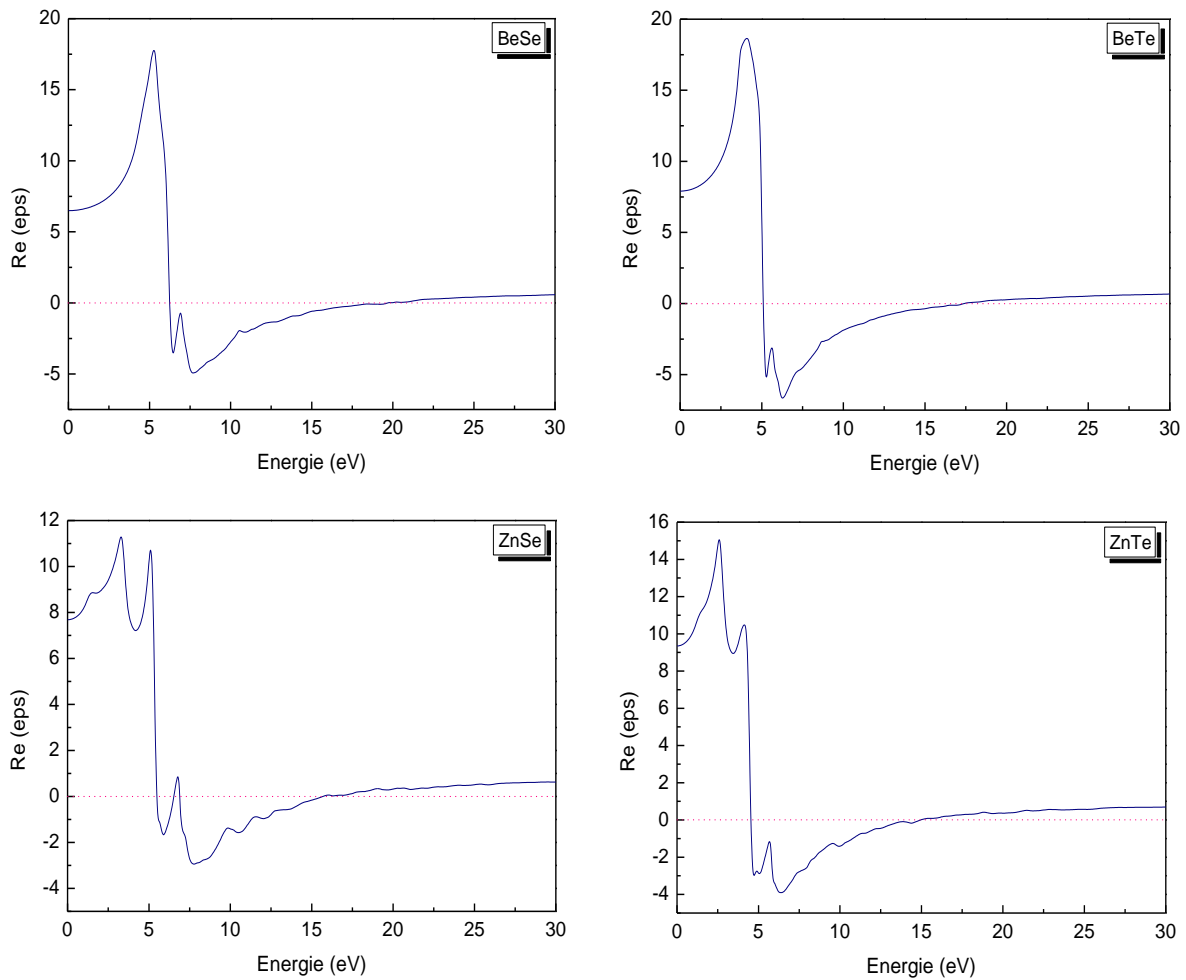


Figure III-5 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

D'après les résultats calculés de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous avons déterminé la constante diélectrique statique $\epsilon_I(0)$ qui est une quantité plus importante et donnée par la limite inférieure de l'énergie de $\epsilon(\omega)$. Les valeurs de la constante diélectrique statique $\epsilon_I(0)$ et de l'indice de réfraction statique $n(0)$ obtenues pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe sont regroupés dans le tableau (III-3). La comparaison avec les données théoriques disponibles dans la littérature a été également faite. On remarque que les valeurs calculées de $\epsilon_I(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec d'autres travaux théoriques.

	Nos calculs GGA $\epsilon_I(0)$	Autres calculs	Nos calculs GGA $n(0)$	Autres calculs
BeSe	6,494	6.334 ^a , 6.1 ^b , 5.65 ^c	2,548	2.40 ^c , 2.221 ^j , 2.146 ^k
BeTe	7,907	5.597 ^a , 6.9 ^d , 7.54 ^c	2,811	2.54 ^c , 2.39 ^k , 2.491 ^j
ZnSe	7,683	7.50 ^e , 7.84 ^f , 6.49 ^g	2,772	2.42 ^l , 2.54 ^g
ZnTe	9,348	9.02 ^h , 9.5 ^e , 7.49 ⁱ	3,057	2.69 ^m

^a[36], ^b[37], ^c[38], ^d[39], ^e[40], ^f[41], ^g[42], ^h[43], ⁱ[44], ^j[45], ^k[46], ^l[47], ^m[48].

Tableau III-3: La fonction diélectrique statique $\epsilon_I(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

Les spectres de l'indice de réfraction des composés binaires sont illustrés dans la figure (III-6). L'évolution de ces spectres montre que les valeurs de l'indice de réfraction des composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe atteignent une valeur maximale aux énergies 5.34, 4.86, 5.18, 2.63 eV, respectivement.

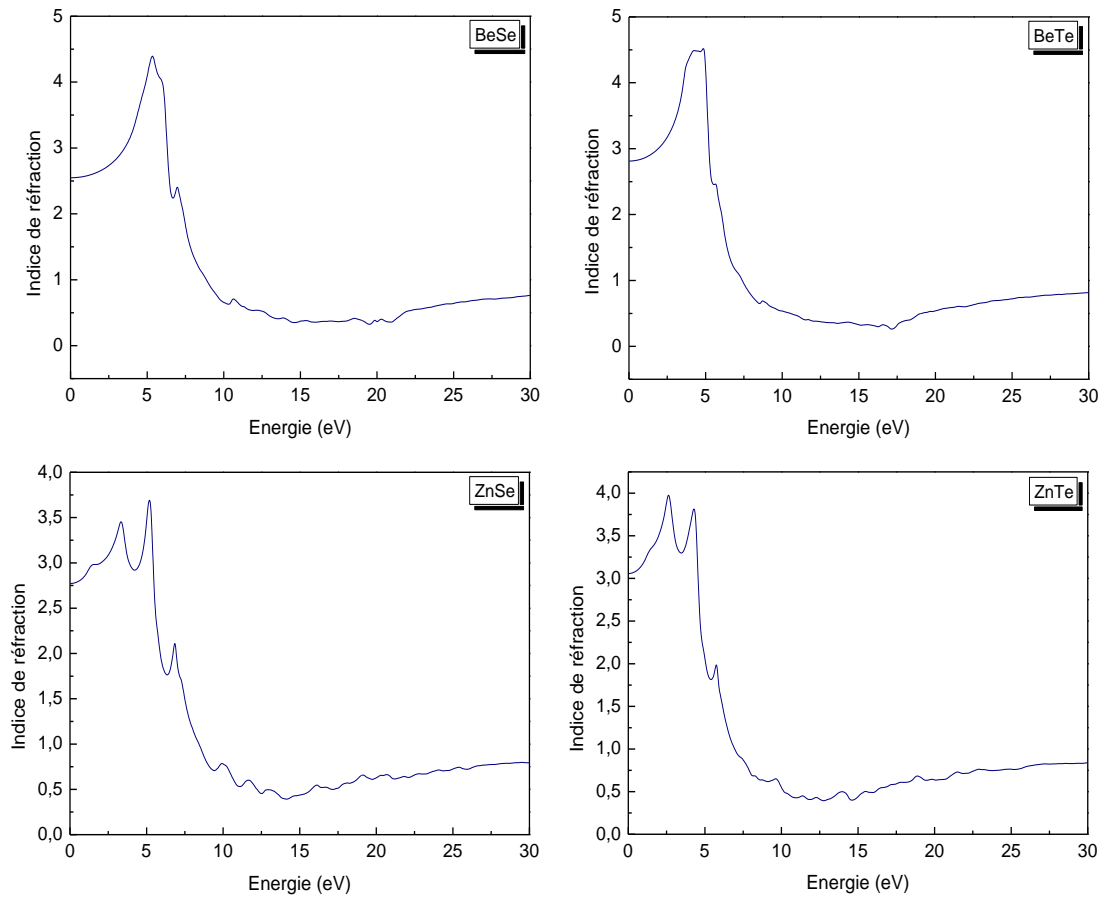


Figure III-6 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

III.3.1.4. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans notre étude, nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques des matériaux semi-conducteurs.

III.3.1.4.1 Modèle de Debye

En physique statique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par *Peter Debye* en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant

le solide, autrement dit les phonons. Il rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

III.3.1.4.2 Loi de Dulong et Petit

La loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$ (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français *Louis Dulong* et *Alexis Thérèse Petit* pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique en 1819.

III.3.1.4.3 Formalisme du Modèle Quasi Harmonique de Debye

L'équation d'état EOS (Equation Of State) et le potentiel chimique sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'EOS d'une phase cristalline donnée détermine son comportement vis à vis des changements des paramètres macroscopiques, notamment la pression P et la température T . Le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m) est la grandeur régissant la stabilité et la transition de la phase. Théoriquement, la détermination de l'EOS et du potentiel chimique par les méthodes du premier principe sont également deux objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Pour les obtenir, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe T et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) de cette phase [49].

Dans notre étude, les propriétés thermiques de nos composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe ont été déterminés en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye [50], cette approximation, mise en œuvre dans le code Gibbs. Dans ce modèle quasi harmonique, l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) $G^*(V; P, T)$ peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad \text{(III-12)}$$

où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est le terme lié aux vibrations, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons [51, 52] comme suit :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad (\text{III-13})$$

Où n est le nombre d'atomes par cellule unitaire, $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope, θ est donné par [51] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III-14})$$

Où

M : la masse moléculaire par cellule unitaire.

B_s : est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_s le module de compressibilité isotherme B_T , approximé par la compressibilité statique [50] :

$$B_s \cong B_T V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{III-15})$$

$f(\sigma)$ est tirée à partir des Refs [50-53], le facteur de Poisson est σ est égale à 0.25 [54]. Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} \quad (\text{III-16})$$

La résolution de l'équation (III-16) donne l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$. La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés comme suit [55] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III-17})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III-18})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III-19})$$

γ : est le paramètre de Gróneisen, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III-20})$$

Le calcul des quantités thermiques en fonction de la pression et de la température des composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe à partir du modèle quasi harmonique de Debye utilisant les données E-V (énergie totale E et volume V) de la cellule primitive comme des données d'entrée dans le programme de Gibbs. Ces valeurs E et V sont déterminées dans la partie précédente des propriétés structurales à l'état fondamental $T=0$ et $P=0$ dans le cadre de l'approximation (*WC-GGA*) en utilisant le code *Wien2k*.

III.3.1.4.4 Effet de la température et de la pression

Nous avons présenté nos résultats des paramètres thermiques en fonction de la pression et la température pour les composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe. Ces quantités thermiques sont déterminées dans la gamme de température 0 à 800K et de pression 0 à 6GPa.

1-Paramètre de réseau et le module de compressibilité

La variation de la constante de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour les quatre composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe est illustrée dans la figure (III-7). On remarque que le paramètre de réseau augmente quand la température augmente à une pression donnée. De l'autre côté, lorsque la pression augmente le volume décroît c.-à-d. le paramètre de réseau diminue à une température donnée et par conséquent le taux d'augmentation du paramètre de réseau avec la température diminue avec la croissance de pression, la température peut provoquer l'expansion et la pression peuvent supprimer cet effet. Les valeurs calculées du paramètre de réseau pour les composés BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe à $T=300$ K et $P=0$ GPa sont égales à 5.173Å, 5.656Å, 5.697Å et 6.146Å, respectivement.

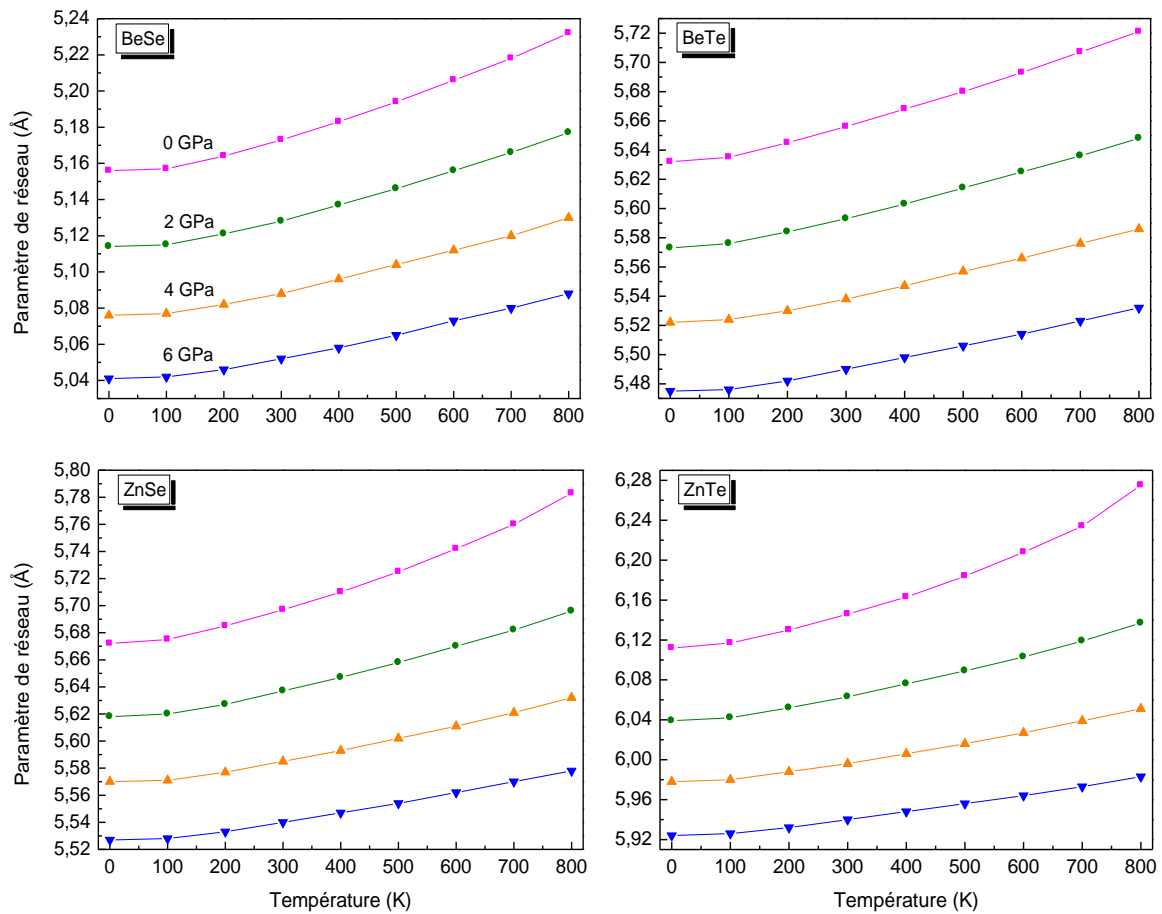


Figure III-7 : Variation du paramètre de réseau en fonction de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement de volume lorsqu'il est comprimé. L'évolution du module de compressibilité en fonction la température et la pression est exhibée dans la figure (III-8). Dans la figure (III-8a), le module de compressibilité diminue considérablement quand la température s'élève. Les effets de la température sur le module de compressibilité apparaissent à diverses valeurs de pression. Selon la figure (III-8b), on voit que le module de compressibilité augmente presque linéairement avec la pression pour toute température étudiée. Les valeurs calculées du module de compressibilité à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe sont 72.85, 55.69, 57.70 et 43.66 GPa, respectivement.

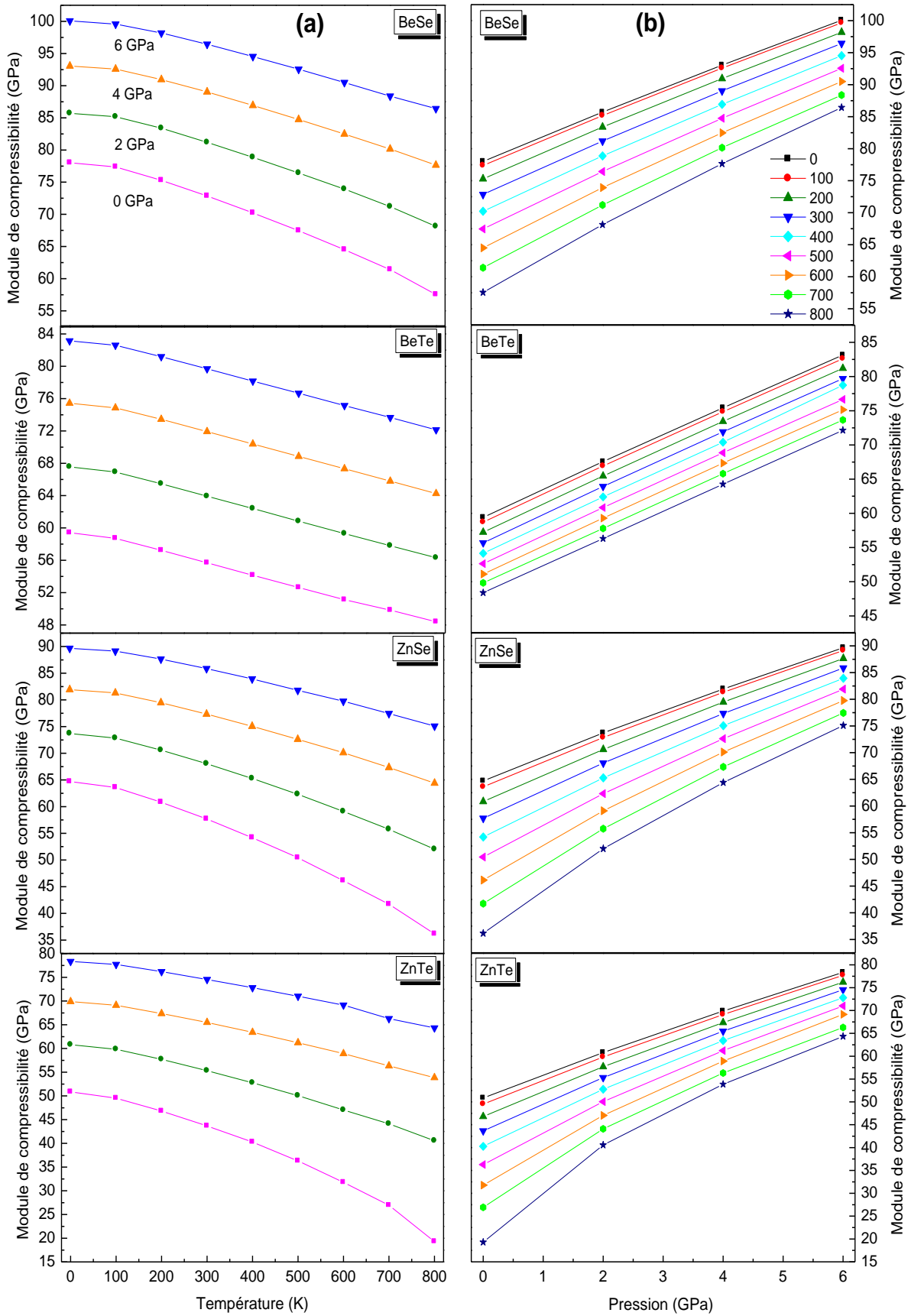


Figure III-8 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

2- Coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique reflète la dépendance entre la température et le volume. La figure (III-9) montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour les quatre composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe. D'après cette figure, nous avons noté qu'à une pression donnée la dilatation thermique augmente brusquement avec l'augmentation de température jusqu'à la température 200 K. À partir de $T > 200$ K, la dilatation thermique augmente lentement avec la croissance de température et devient presque linéaire, alors dans ce cas les hautes températures n'affectent pas la dilatation thermique. Nous avons observé aussi que la dilatation thermique est sensible à l'augmentation de la température pour $P = 0$ GPa. À une température donnée, la dilatation thermique diminue avec l'augmentation de pression. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe sont 5.564 , 6.177 , 6.669 et $8.198 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$, respectivement.

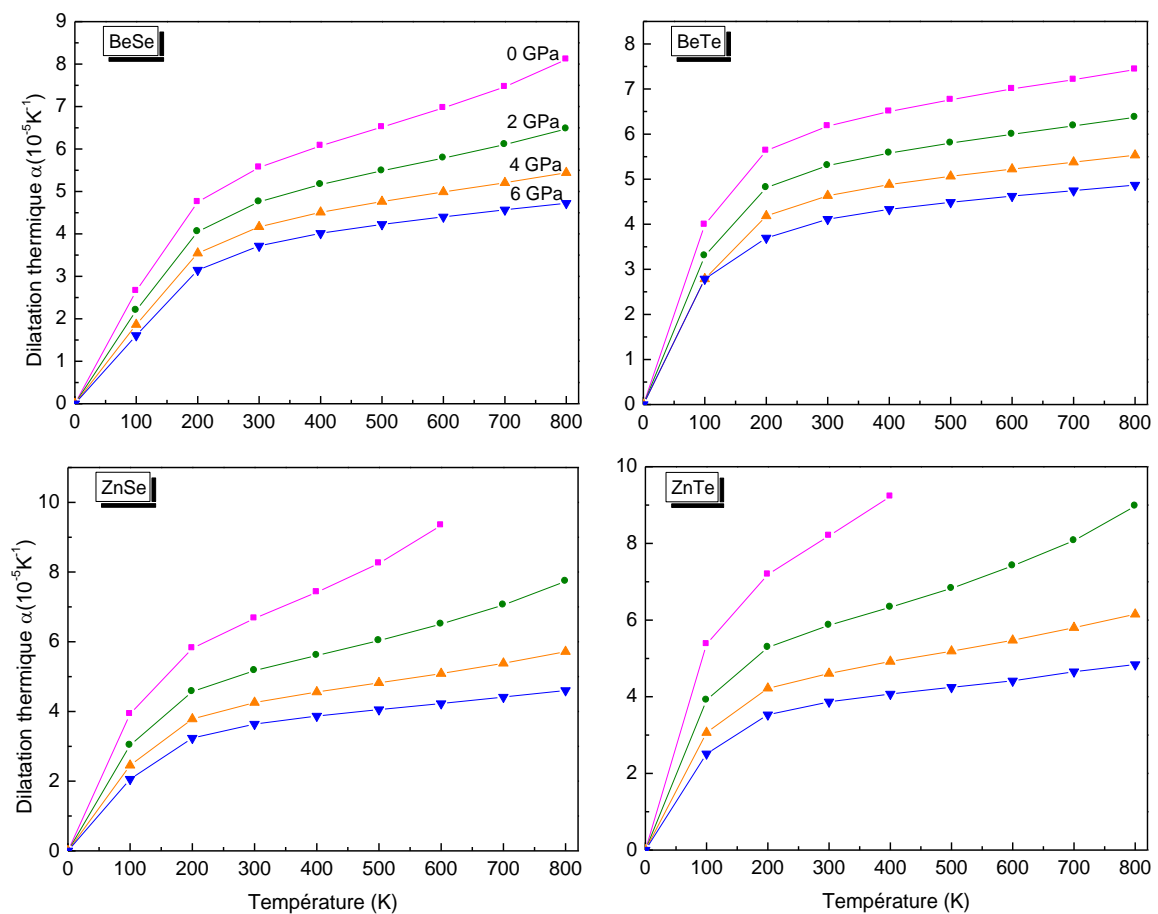


Figure III-9 : Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

3- La capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P

La capacité calorifique d'une substance donne un aperçu essentiel de ses propriétés vibrationnelles. La connaissance de ce paramètre est obligatoire pour beaucoup d'applications. Elle est une des propriétés thermiques les plus importantes. L'évolution de la capacité calorifique à un volume constant C_V avec la température à différentes pressions pour les composés binaires est illustrée sur la figure (III-10). Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique C_V est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit ($49.72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Nous avons observé aussi qu'à une valeur de température donnée, la capacité calorifique diminue presque linéairement avec la croissance de la pression appliquée. Les valeurs calculées du module de compressibilité à $T=300 \text{ K}$ et $P=0 \text{ GPa}$ pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe sont 45.39, 47.45, 47.37 et 48.30 $\text{J/mol}^* \text{K}$, respectivement.

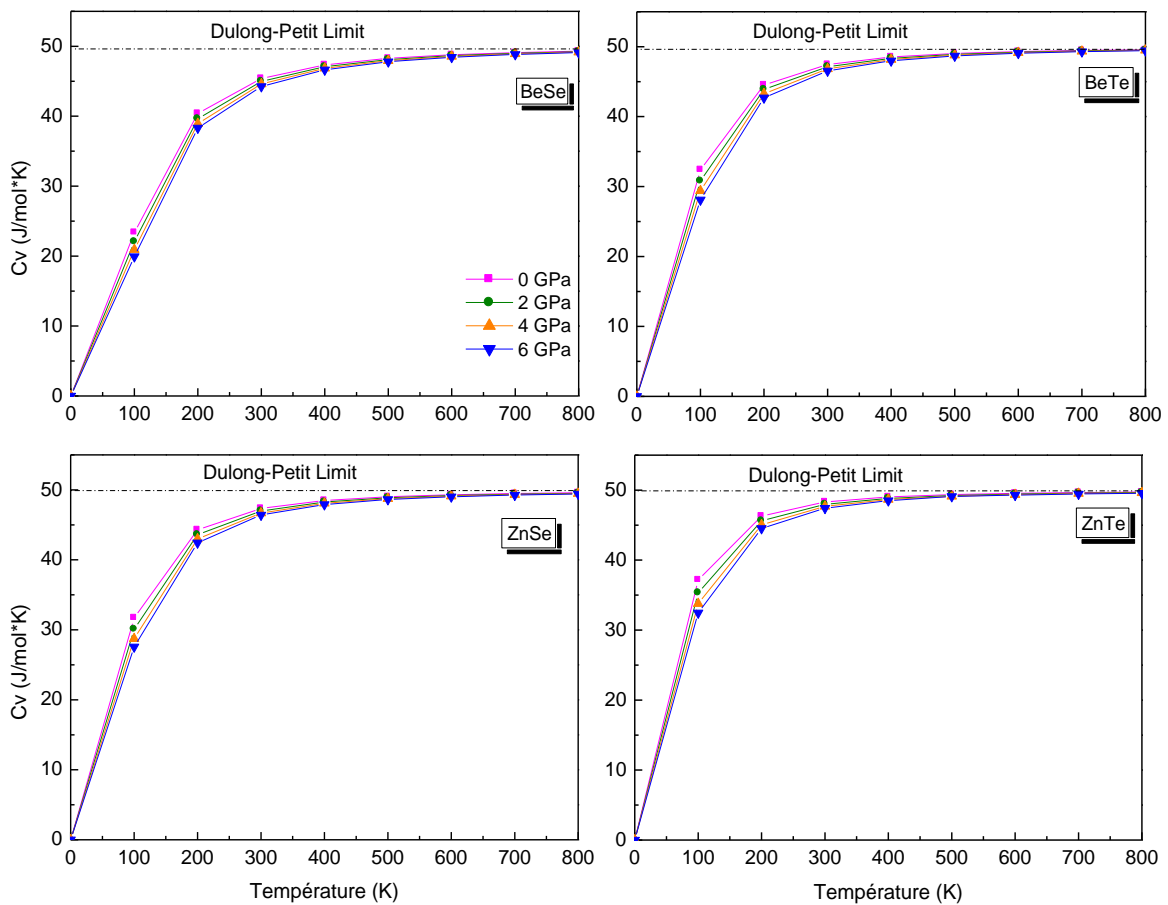


Figure III-10 : Variation de la capacité calorifique à volume constante en fonction de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

La variation de la capacité calorifique à une pression constante C_p en fonction de la température pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe est illustrée dans la figure (III-11). Cette variation de C_p pour les composés étudiés présente des caractéristiques similaires. En augmentant la température, le comportement de variation des valeurs de C_p à plus basse température est similaire à celle de C_v . Cependant, dans le domaine des hautes températures il augmente avec l'augmentation de la température. À une température donnée, la valeur de C_p décroît en augmentant la pression. Les valeurs calculées du module de compressibilité à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe sont 46.80, 49.19, 49.48 et 51.38 J/mol*K, respectivement.

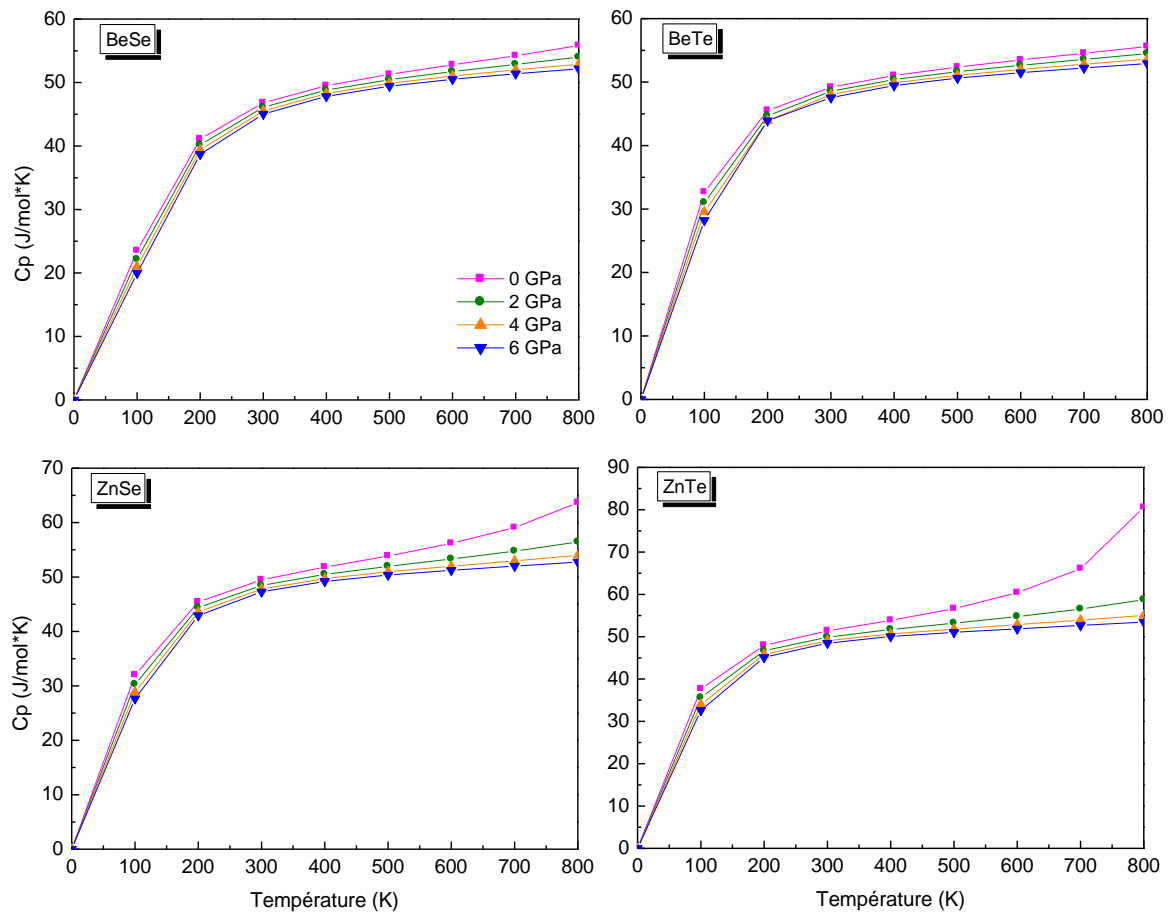


Figure III-11 : Variation de la capacité calorifique à pression constante en fonction de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

4- L'entropie du système S

Désigné par le symbole S sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour les quatre composés sont illustrés sur la figure (III-12). On remarque que l'entropie augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et diminue avec chaque valeur de pression donnée. Les valeurs calculées de l'entropie à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe sont 52.473, 67.506, 66.416, 78.093 J/mol*K, respectivement.

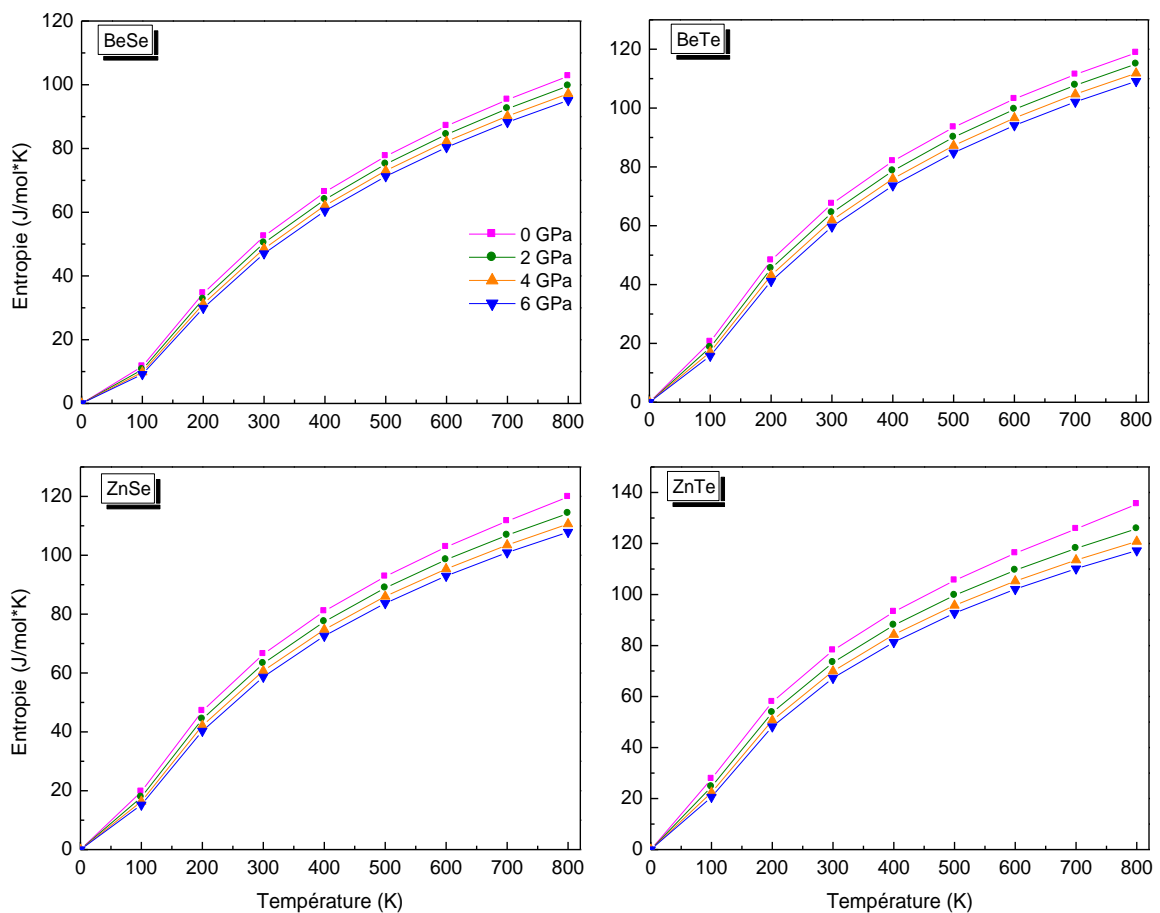


Figure III-12 : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

5- La température de Debye θ_D

La température de Debye θ_D est une propriété thermique qui est étroitement liée avec beaucoup de propriétés physiques telles que des constantes élastiques, chaleur spécifique et la température de fusion. Nous avons noté dans la figure (III-13a) que la température de Debye presque constante de 0 à 100 K et diminue de façon linéaire avec l'augmentation de température à partir de $T > 200$ K. Il est aussi démontré que lorsque la température est constante, la température de Debye augmente linéairement avec la pression appliquée. La figure (III-13b) montre une augmentation linéaire de température de Debye avec l'augmentation de pression, et à une pression donnée, la température de Debye diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent la fréquence de vibration des particules change sous effets de pression et de température. Les valeurs calculées de la température de debye à $T=300$ K et $P=0$ GPa pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe sont 416.49, 301.49, 308.50, 241.72 K, respectivement

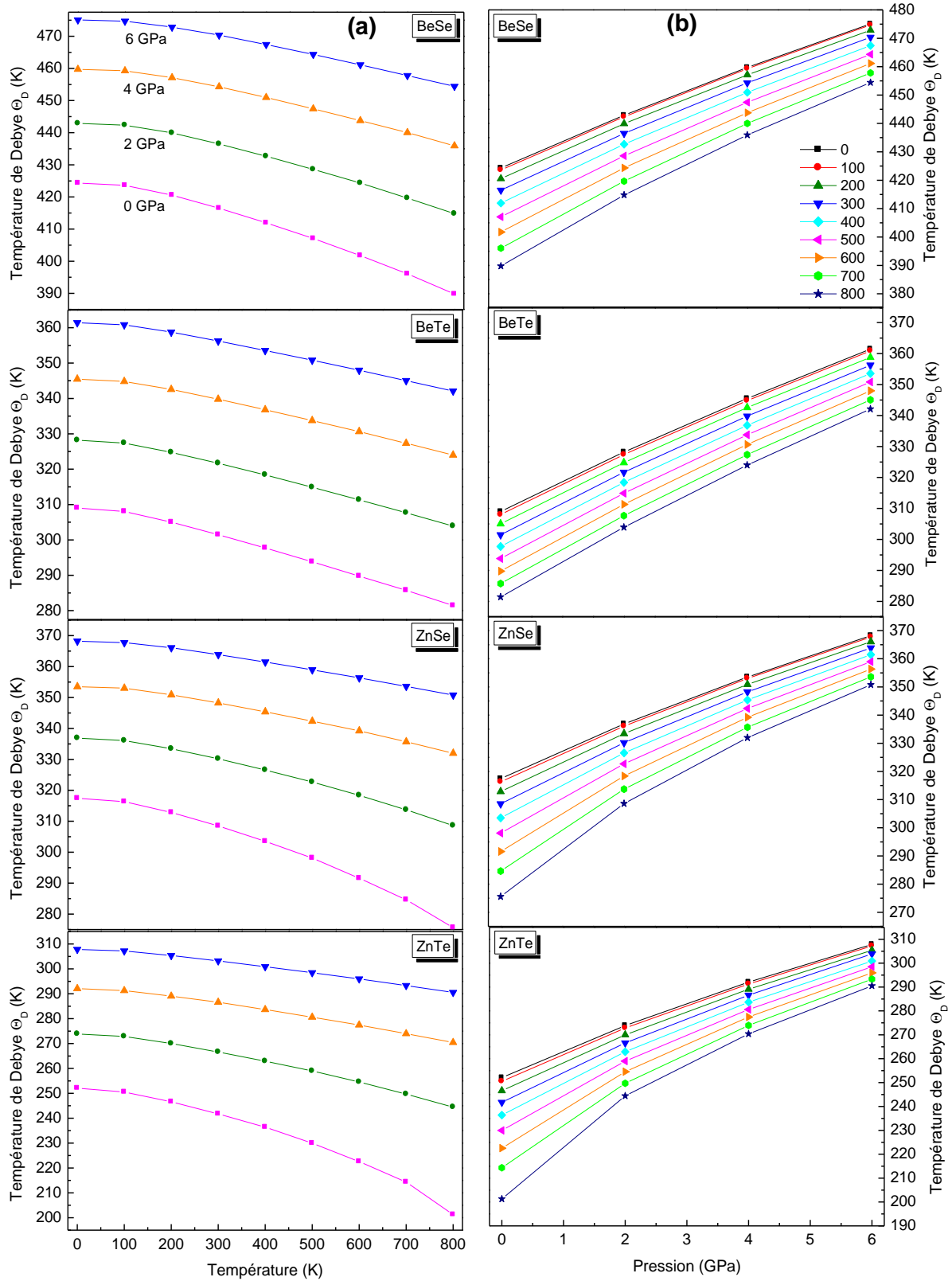


Figure III-13 : Variation de la température de Debye en fonction la température (a) et la pression (b) pour BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

III.3.2 Alliages ternaires

Dans la science des matériaux, les alliages semi-conducteurs ternaires présentent une large gamme de propriétés physiques qui peuvent être modélées en fonction de la composition et selon les nécessités de certaines applications [56]. Ils sont plus utilisés pour leurs structures de bandes notamment la variation de leurs gaps énergétiques en fonction de la concentration. Récemment, 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 [57, 58].

Comme deuxième étape dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques telles que les propriétés structurales, électroniques et thermiques des alliages ternaires $BeSe_xTe_{1-x}$, $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Be_xSe$, et $Zn_{1-x}Be_xTe$. L'étude des propriétés de ces alliages ternaires a été entreprise avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires ($R_{MT}K_{max}$, l_{max} , R_{MT}), à l'exception du nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin ou celui-ci a été pris égal à 125. Nous avons traité le potentiel d'échange et corrélation par l'utilisation de l'approximation (*WC-GGA*), De plus l'approximation l'*EV-GGA* a été également utilisée pour le calcul des propriétés électroniques. Ces alliages ternaires ont été modélisés pour des compositions choisies, par des super cellules répétées de huit atomes.

III.3.2.1. Propriétés structurales

La procédure utilisée pour déterminer les paramètres structuraux des alliages ternaires $BeSe_xTe_{1-x}$, $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Be_xSe$, et $Zn_{1-x}Be_xTe$ 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 . Puis elles sont ajustées aux valeurs $E(V)$ à l'aide de l'équation du *Murnaghan* [6]. L'ensemble des résultats des paramètres structuraux des alliages ternaires à savoir le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B sont rassemblés et comparés à d'autres résultats théoriques disponibles dans le tableau (III-4). Nous avons constaté que nos valeurs calculées pour les alliages ternaires sont en excellent accord avec les valeurs calculées par d'autres méthodes théoriques. On note que les résultats expérimentaux pour ces alliages sont indisponibles dans la littérature.

Alliages	X	Paramètre du réseau $a(\text{Å})$			Module de compressibilité B (GPa)		
		Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
BeSe _x Te _{1-x}	0.25	5.519		64.34	
	0.5	5.405	5.443 ^a	67.53	66.26 ^a
	0.75	4.967		74.01	
ZnSe _x Te _{1-x}	0.25	6.004	6.099 ^b	54.05	45.63 ^b
	0.5	5.898	5.989 ^b	57.55	48.90 ^b
	0.75	5.785	5.87 ^b	61.36	52.14 ^b
Zn _{1-x} Be _x Se	0.25	5.555	5.632 ^c	69.73	60.810 ^c
	0.5	5.440	5.505 ^c	73.35	65.407 ^c
	0.75	5.305	5.359 ^c	76.68	70.136 ^c
Zn _{1-x} Be _x Te	0.25	6.000	5.952 ^d	54.12	55.578 ^d
	0.5	5.514	5.838 ^d	56.33	59.84 ^d
	0.75	5.282	5.718 ^d	59.00	64.4 ^d

^aRef[59], ^bRef[24], ^cRef[10], ^dRef[11].

Tableau III-4 : Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B pour les alliages BeSe_xTe_{1-x}, ZnSe_xTe_{1-x}, Zn_{1-x}Be_xSe, et Zn_{1-x}Be_xTe.

Les résultats de l'étude du paramètre de réseau et le module de compressibilité optimisé en fonction de la concentration (x) pour les alliages BeSe_xTe_{1-x}, ZnSe_xTe_{1-x}, Zn_{1-x}Be_xSe, et Zn_{1-x}Be_xTe sont indiqués dans la figure (III-14), où la figure (III-14a) présente la variation de paramètre de réseau en fonction (x). On constate que les courbes varient presque linéairement avec les concentrations (x) montrant ainsi une concordance entre les calculs *DFT* et la loi de **Végard** [60] 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 de réseau d'équilibre pour les composés AC et AB respectivement.

Les paramètres de désordre (bowing) des alliages ternaires BeSe_xTe_{1-x}, ZnSe_xTe_{1-x}, Zn_{1-x}Be_xSe, et Zn_{1-x}Be_xTe égaux à : -0.103 Å, -0.079 Å (Ref. [61]: -0.075 Å), -0.16Å (Ref. [10] : -0.1678 Å, Ref. [21]: -0.213 Å), et -0.113 Å (Ref. [10]:-0.002 Å, Ref. [11]:-0.116 Å) respectivement. Cette déviation est due à la différence entre les paramètres de réseau des composés parents binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

La figure (III-14b) illustre la dépendance en composition (x) du module de compressibilité. Cette variation est comparée à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) (Linear Concentration Dependence).

Une déviation positive par rapport à LCD pour les alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ a été observé, le paramètre de désordre est égal à 8.109 GPa, 5.805 GPa (Ref. [61]: 5.91 GPa) respectivement. Par contre pour les alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$, la déviation est négative et égale à -1.146 GPa (Ref. [10]: 1.177 GPa), -2.068 GPa (Ref. [10]: -0.155 GPa, Ref. [11]: 0.338 GPa) respectivement.

L'écart à la linéarité par rapport à la LCD est attribué à la différence des modules de compressibilité des composés binaire parents. On remarque aussi que, la variation du module de compressibilité diminue avec l'augmentation de concentration (x) de l'atome Be(Se). Et par conséquent, quand x varie de 0 à 1, ces alliages deviennent compressibles.

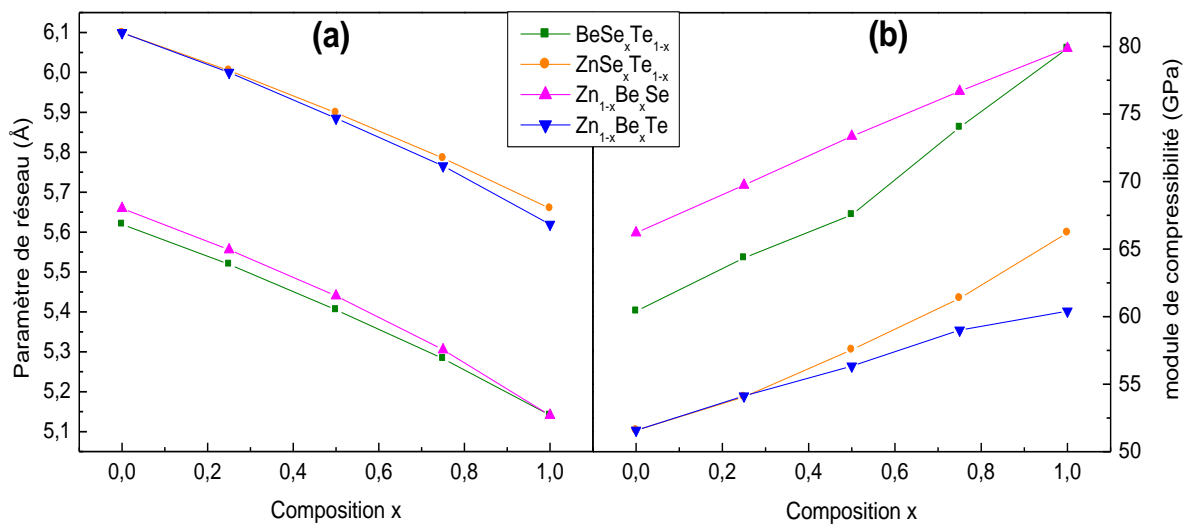


Figure III-14 : variation du paramètre du réseau (a) et module de compressibilité (b) en fonction de la concentration pour les alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$.

III.3.2.2. Propriétés électroniques

Dans cette section, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$. Pour ces alliages, les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres du réseau d'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 (III-5). Il est à noter que les gaps calculés pour les alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ sont directs et dans la direction ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). En comparant nos résultats avec les données disponibles dans la littérature, il apparaît du tableau (III-5) que les valeurs des gaps calculés par notre méthode sont en très bon accord avec les autres travaux publiés par rapport à l'approximation (*EV GGA*). A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant ces alliages n'est disponible dans la littérature.

Alliages	x	E_g (eV) Γ - Γ			Autres calculs
		Nos calculs		Exp	
		GGA	EV		
$\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$	0.25	1.543	2.527	1.91 ^a
	0.5	0.714	1.356	
	0.75	2.094	3.141	
$\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$	0.25	1.038	1.38	1.457 ^b
	0.5	1.029	1.878	1.448 ^b
	0.75	1.071	1.958	1.545 ^b
$\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$	0.25	1.658	2.648	2.42 ^c
	0.5	2.286	3.316	3.09 ^c
	0.75	2.504	3.604	3.68 ^c
$\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$	0.25	1.576	2.309	2.05 ^c
	0.5	2.025	2.802	2.60 ^c
	0.75	1.953	2.901	2.93 ^c

^aRef[59], ^bRef[24], ^cRef[10].

Tableau III-5 : Gaps énergétiques des alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ calculés par la WC-GGA et L'EV-GGA, et comparés à d'autres valeurs théoriques.

Afin de mieux visualiser le comportement des gaps avec la concentration (x) des alliages ternaires étudiés, nous avons tracé la variation du gap énergétique en fonction de la concentration en allant de ($x=0$) vers ($x=1$) pour les alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ dans la figure (III-15), et ce pour les deux approximations ($WC-GGA$) et ($EV-GGA$).

Un autre paramètre plus important qui représente l'écart à linéarité indiquant le désordre dans l'alliage appelé bowing a été calculé pour chaque alliage en ajustant la courbe de la variation du gap en fonction de la concentration (x) à l'aide d'une fonction quadratique $E_i = E_0 + ax + bx^2$ où b est le paramètre de désordre.

Nos résultats concernant par le paramètre de désordre en utilisant L' $EV-GGA$ pour les alliages $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ sont égaux 4.982, 0.314, -1.746 (Ref. [10]: -1.508 eV), -1.837 (Ref. [10]: -1.622, Ref. [11]: -1.885 eV).

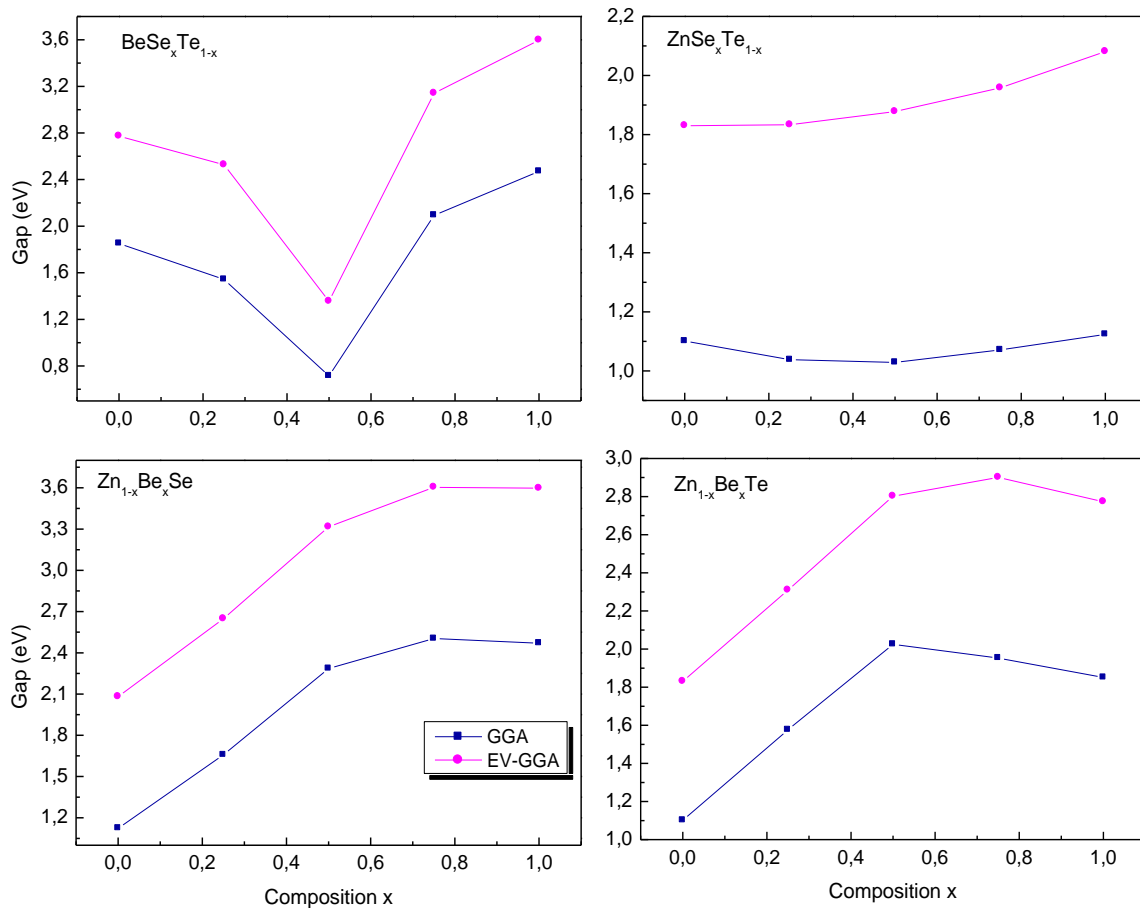


Figure III-15 : Variation des gaps énergétiques en fonction de la concentration pour $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ en utilisant la $WC-GGA$ et l' $EV-GGA$.

III.3.2.3. Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques a montré un comportement vis à vis des grandeurs étudiées presque identique pour les composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe. Le même comportement a été observé pour les alliages ternaires $\text{BeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$. Pour cette raison, nous allons présenter dans notre thèse uniquement l'étude d'un seul alliage qui est un prototype pour tous les autres.

Les propriétés thermiques telles que les capacités calorifiques C_V et C_P , la température de Debye θ_D et le coefficient de dilatation thermique α de l'alliage ternaire $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ sont déterminées dans la gamme de la température et de la pression de 0-800 K et 0-6 GPa respectivement.

1- La température de Debye θ_D

Dans la figure (III-16a, b), nous présentons la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température et la pression respectivement pour toutes les concentrations utilisées. La variation de la température de Debye en fonction de la température (III-16a) est presque constante de 0 à 100 K et puis décroît linéairement avec l'élévation de la température. Il est aussi montré que lorsque la température est constante par exemple à la température ambiante (300 K) comme présenté dans la figure (III-16b), la température de Debye augmente presque linéairement avec l'augmentation de la pression.

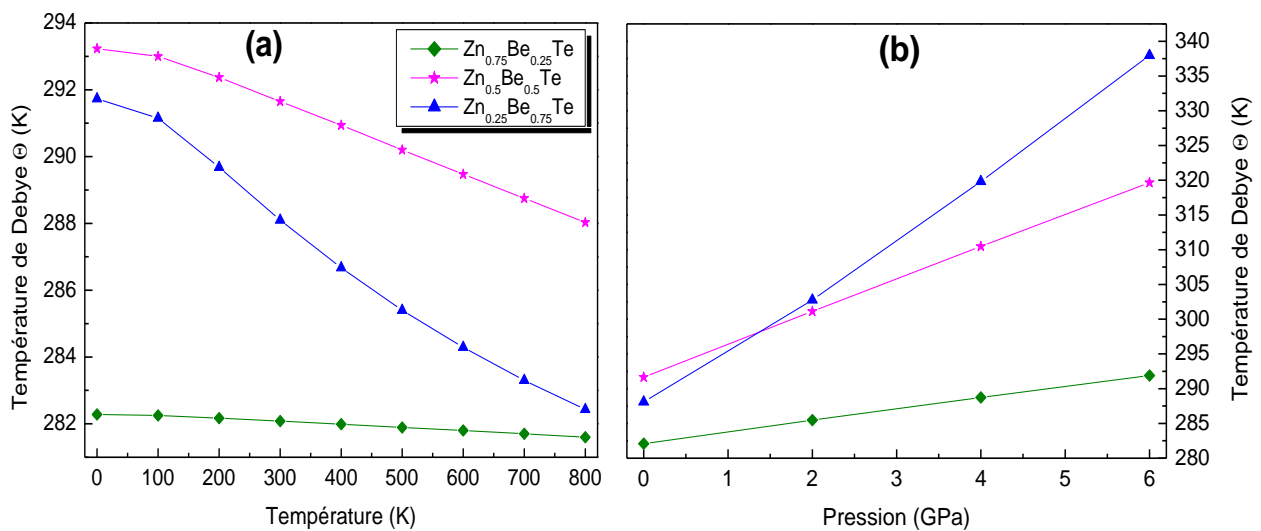


Figure III-16 : Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$.

2- La capacité calorifique à pression constante C_P et à volume constante C_V

La variation de la capacité calorifique à pression constante C_P de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xTe$ en fonction de la température et de la pression est présentée dans la figure (III-17a, b). La variation de C_P avec la température comme illustré sur la figure (III-17a) montre une croissance de C_P avec l'augmentation de la température. Pour des températures supérieures à 300 K, on constate une variation lente et la courbe tend vers une valeur limitée.

La figure (III-17b) présente l'évolution de la capacité calorifique à pression constante C_P . Les valeurs de C_P diminuent quand la pression augmente et ne convergent pas vers une valeur constante

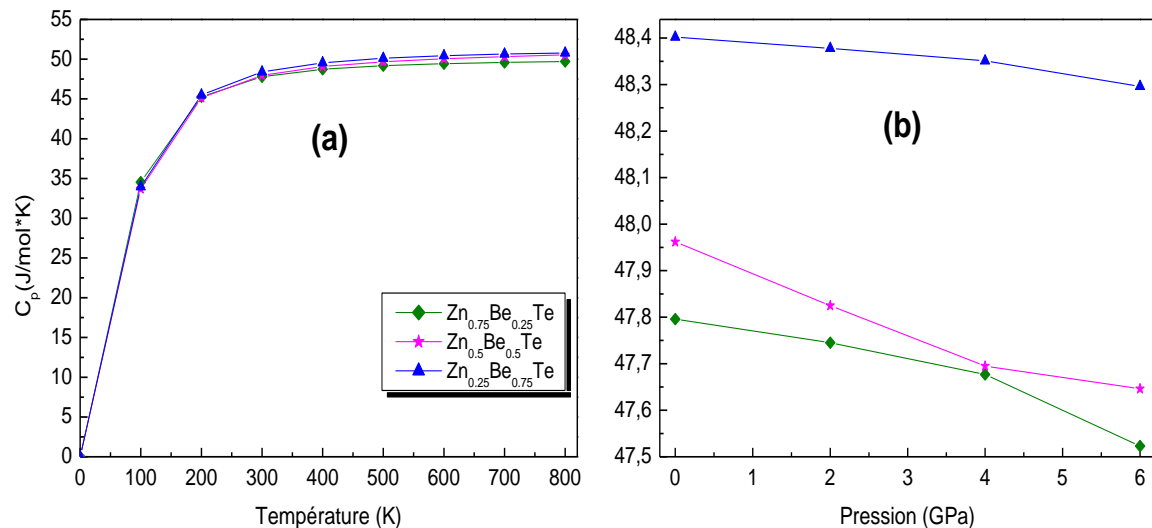


Figure III-17 : Variation de la capacité calorifique à pression constante C_P en fonction de la température (a) et de la pression (b) pour $Zn_{1-x}Be_xTe$

La capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température pour $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 est illustrée à la figure (III-18). À partir de 0 à 200K, C_V augmente de façon rapide et ensuite à haute température, elle tend à la limite de Dulong et Petit (49.71 J/mol*K). Il est constaté que la concentration x n'affecte pas la capacité calorifique C_V , tous les composés présentent presque les mêmes valeurs de C_V .

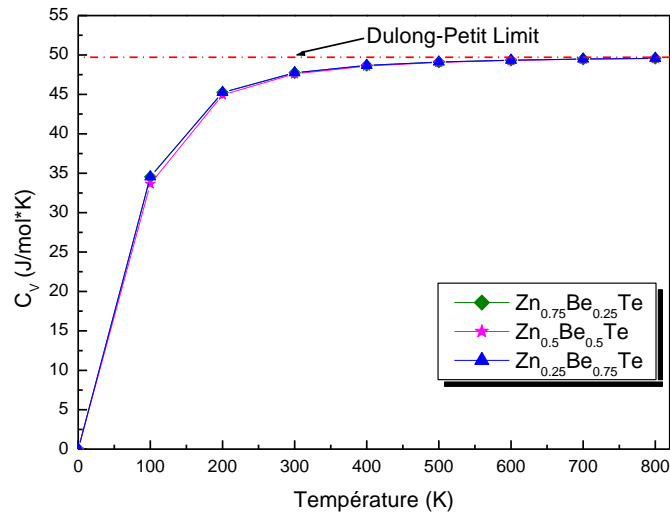


Figure III-18 : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $Zn_{1-x}Be_xTe$.

3- L'entropie de système S

L'investigation de l'entropie S en fonction de la température comme montré dans la figure (III-19), a montré que pour toutes les concentrations, l'entropie augmente de façon presque linéaire avec la croissance de la température lorsque la pression est constante ($P=0$ GPa)

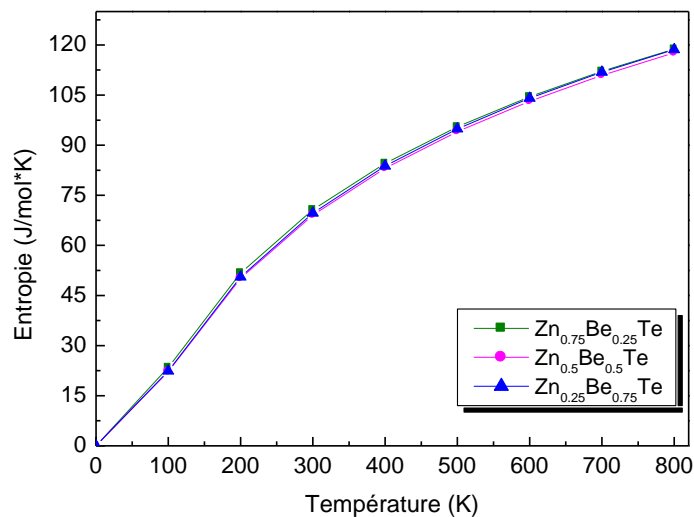


Figure III-19 : Variation de l'entropie S en fonction de la température à $P=0$ GPa pour $Zn_{1-x}Be_xTe$.

III.3.3 Alliages quaternaires

Les alliages quaternaires II-VI de la forme $A_{1-x}B_xD_yC_{1-y}$ et $AB_xC_yD_{1-x-y}$ ont été connus très utile 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 nos simulation consiste à étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$, pour obtenir une meilleure compréhension de ces matériaux technologiquement prometteurs.

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

III.3.3.1 Propriétés structurales

Les paramètres de réseau, le modules de compressibilités et le gap énergétique calculées des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ pour différentes concentrations Be et Se sont illustrés dans le tableau (III-6). Nous nous sommes contenté de présenter uniquement nos résultats en raison de l'absence de données théoriques et expérimentales relatives à ce quaternaire et par conséquent nos résultats représentent une référence pour de futurs travaux sur cet alliage.

X	y	Lattice constant a (Å)	Bulk modulus B (GPa)	E_g (eV)	
				GGA	EV
0.25	0.25	5.904	56.807	1.408	2.230
0.25	0.5	5.798	60.067	1.439	2.304
0.25	0.75	5.684	64.674	1.535	2.441
0.5	0.25	5.793	59.404	1.611	2.512
0.5	0.5	5.687	63.455	1.771	2.670
0.5	0.75	5.568	67.325	2.026	2.956
0.75	0.25	5.666	61.631	1.613	2.568
0.75	0.5	5.559	65.594	1.804	2.792
0.75	0.75	5.440	70.463	2.144	3.175

Tableau III-6 : Paramètre du réseau a_0 et module de compressibilité B et gap d'énergie E_g pour le quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$.

La figure (III-20a, b) montre la variation du paramètre de réseau a et le module de compressibilité B en fonction de la concentration de $y(\text{Se})$ à différentes compositions de x (Be) pour les alliages quaternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$. On observe un faible écart de constante de réseau par rapport à la loi de *Végard*, ainsi que celle du module de compressibilité par rapport à la LCD.

Selon la figure (III-20a), on peut noter qu'à une concentration de Béryllium donnée, la constante de réseau diminue presque linéairement avec l'augmentation de Sélénium. En outre, pour une concentration constante de Se, le paramètre de réseau de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ augmente lorsque la concentration de Be diminue. Pour le module de compressibilité (III-20b), nous pouvons voir qu'à une concentration de Be donnée, le module de compressibilité augmente linéairement avec la concentration croissante de Se, et à une concentration constante de Se, le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la concentration de Béryllium.

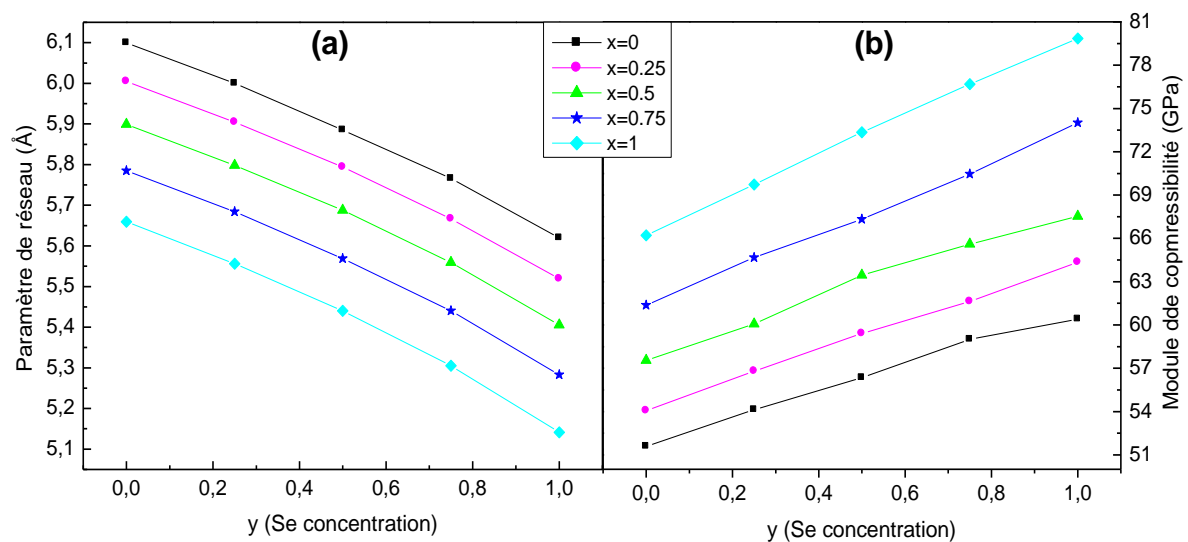


Figure III-20 : Variation du paramètre de réseau (a) et du module de compressibilité (b) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ en fonction de la concentration de y (Se) et de la concentration de x (Be).

III.3.3.2 Propriétés électroniques

Les bandes énergétiques des alliages quaternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ ont été calculées en utilisant les deux approximations (WC-GGA) et (EV-GGA). 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 précédent (III-6). À partir de ce tableau, la plus grande valeur de gap calculée en utilisant l'approximation (EV-GGA) pour les alliages quaternaires est égale 3.17 eV, 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 figure (III-21). 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 s'approchent des gaps des constituants binaires.

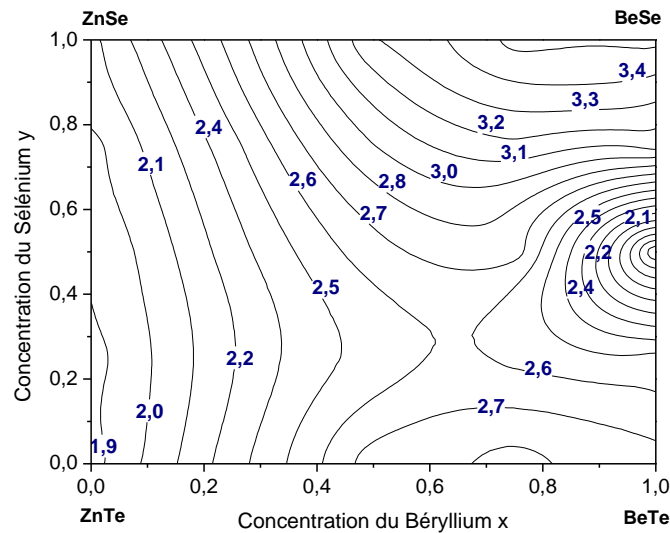


Figure III-21 : Variation des gaps énergétiques en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ en utilisant l'EVGGA.

L'étude de l'énergie de formation donne un aperçu sur la stabilité et pour une étude plus complète, l'entropie du système devrait être incluse.

L'énergie de formation E_{Form} de l'alliage quaternaire à différentes concentrations a été calculée selon la relation suivante :

$$E_{Form}(x, y) = E_{ZnBeSeTe}(x, y) - xyE_{BeSe} + (1-x)yE_{ZnSe} + x(1-y)E_{BeTe} + (1-x)(1-y)E_{ZnTe} \quad \text{(III-21)}$$

Où E_{BeSe} , E_{ZnSe} , E_{BeTe} , and E_{ZnTe} sont les énergies totales des composés binaires et $E_{ZnBeSeTe}$ est l'énergie totale de l'alliage quaternaire.

La figure (III-22) présente les résultats de l'énergie de formation en fonction les concentrations x et y sous forme de contour. On constate que les alliages quaternaires sont moins stables aux concentrations $x= 100\%$ de (Be) et $y= 50\%$ de (Se). Cela explique que les alliages ternaires ZnBeSe sont moins stables par rapport à d'autres ternaires dans notre étude. Il est évident que la partie de coin du graphe correspond à des alliages plus stables.

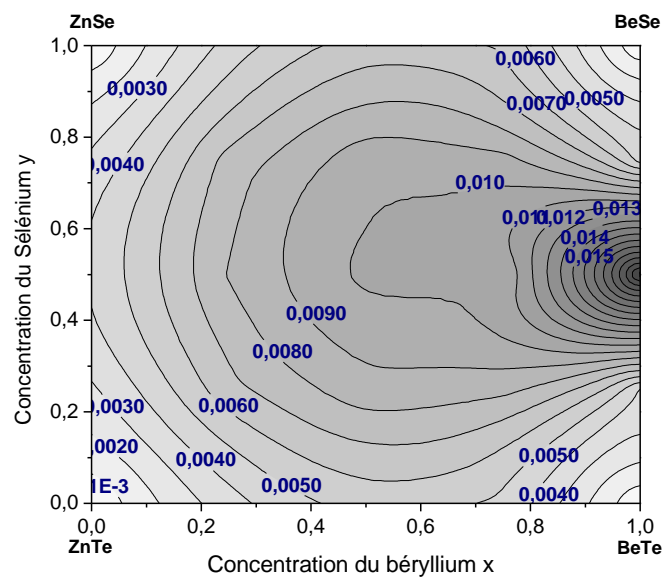


Figure III-22 : Contour de l'énergie de formation (mRyd/cellule) en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$.

III.3.3.3 Propriétés optiques

La bonne connaissance de la structure électronique est une caractéristique essentielle afin d'obtenir la meilleure compréhension des propriétés optiques des semi-conducteurs.

Le contour de valeurs statiques calculées de l'indice de réfraction en fonction des compositions x et y pour les alliages quaternaires est représenté sur la figure (III-23). Nous constatons que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation des concentrations de Be et Se, et varie non linéairement avec les compositions.

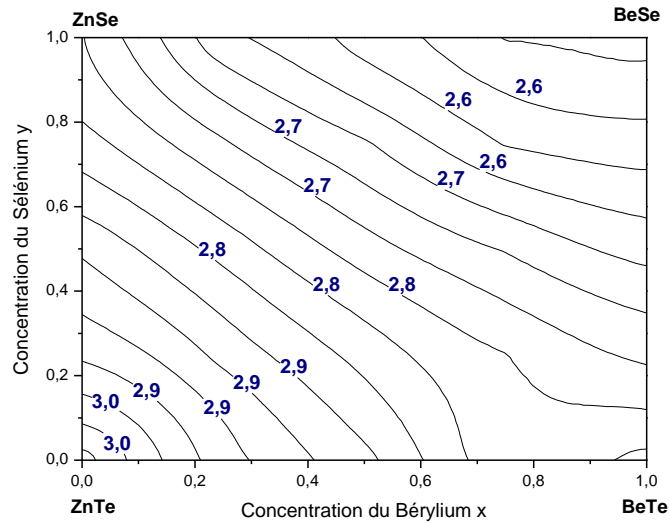


Figure III-23 : Contour de l'indice de réfraction en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$.

La fonction diélectrique a été estimée selon l'équation (III-11). Les résultats de la fonction diélectrique calculée pour les alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ sont représentés sur la figure (III-24). Qualitativement, la dépendance de la fonction diélectrique de la composition de l'alliage a la même tendance que celle de l'indice de réfraction. Ceci est dû au fait que la fonction diélectrique est directement calculée à partir de la relation (III-11).

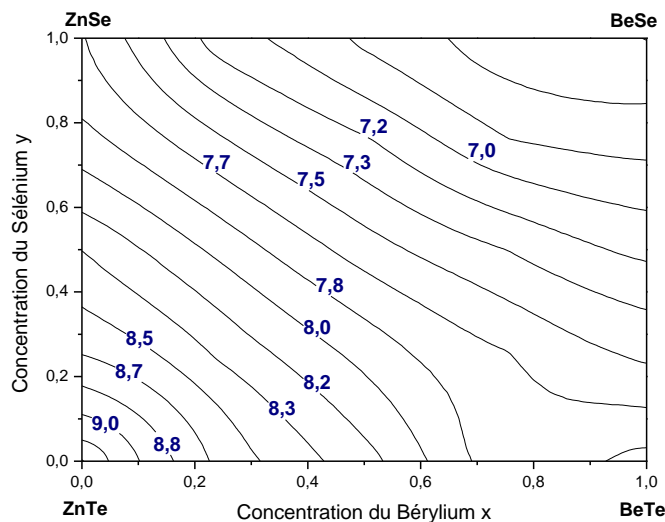


Figure III-24 : Contour de la fonction diélectrique en fonction des compositions x et y de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$.

III.3.4 Etude de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat binaire GaAs

Finalement afin d'acquérir une certaine compréhension sur les interfaces de cet alliage et les effets sur lui, nous présentons les propriétés de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au composé binaire GaAs pris comme substrat semi-conducteur. 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 **Végard** :

$$a(x, y) = xy a_{BeSe} + (1-x)y a_{ZnSe} + x(1-y) a_{BeTe} + (1-x)(1-y) a_{ZnTe} \quad (\text{III-22})$$

où a_{BeSe} , a_{BeTe} , a_{ZnSe} et a_{ZnTe} sont les paramètres du réseau des composés binaires.

En égalisant le paramètre de réseau $a(x, y)$ de l'alliage quaternaire et celui du substrat GaAs, les concentrations correspondantes x et y du quaternaire adapté au substrat GaAs sont données comme suit :

$$y = \frac{0.48x - 0.431}{-0.032x - 0.440} \quad (0 \leq x \leq 0.89) \quad (\text{III-23})$$

À partir de cette relation, nous avons considéré trois concentrations différentes le long de la ligne de réseau correspondent à GaAs : $(x, y) = (8/32, 22/32)$, $(16/32, 13/32)$, $(24/32, 5/32)$.

Dans la figure **(III-25)**, nous représentons les gaps énergétiques en fonction de composition de Béryllium en utilisant les deux approximations (*GGA*) et (*EV-GGA*) pour le substrat GaAs. Le gap varie non linéairement en fonction de la concentration x , le facteur de bowing calculé par l'*EV-GGA* est relativement faible et égale à 0.272 eV.

Les résultats montrent qu'en faisant varier les concentrations x et y dans l'alliage quaternaire adapté à substrat GaAs, on obtient une vaste gamme de valeurs du gap, ce qui nous permet d'avoir les propriétés optiques désirées et ainsi élargir le champ d'applications technologiques et améliorer les performances des dispositifs optoélectroniques.

Les valeurs des gaps calculées des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat GaAs en utilisant (*EV-GGA*) varient de 2.541 à 2.677 eV.

Nos résultats montrent que les alliages quaternaires étudiés $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ peuvent être utile dans la conception de nouveau diodes lasers opérant dans la région bleu-vert du spectre.

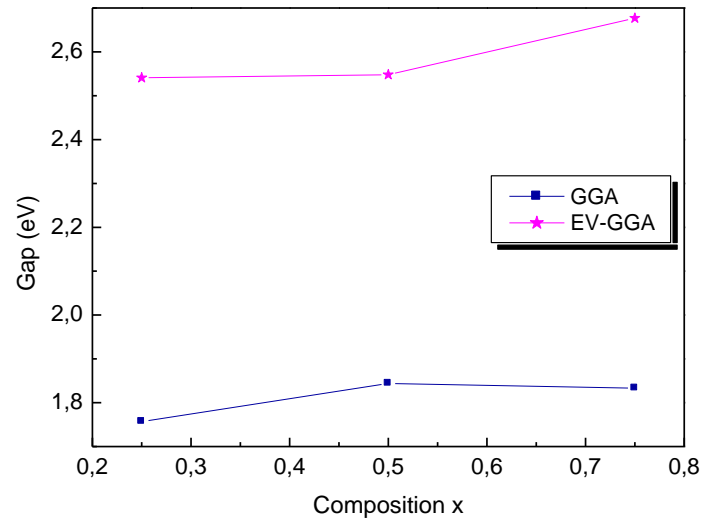


Figure III-25 : Variation des gaps énergétiques de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ en fonction de la composition x en utilisant WC-GGA et l'EVGGA pour le substrat GaAs.

Références

- [1] O.K. Anderson, Phys. Rev B 42 (1975) 3060.
- [2] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, 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, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [4] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [5] E Engel and S H Vosko (1993) Phys. Rev. B 47 13164.
- [6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [7] H. Luo, K. Ghandehair, R. G. Geene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo, Phys. Rev. B 52, (1995) 7058.
- [8] M. González-Diáz, P. Rodríguez-Hermández, and A. Muñoz, Phys.(1997) Rev. B 55, 14043.
- [9] C.M.I. Okoye, Eur. Phys. J. B 39 (2004) 5.
- [10] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, phys. (2006) stat. sol. (b) 243, 1296.
- [11] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata and M. Doui-Aici phys. stat. sol. (b) 245, No. 1, 106–113 (2008). DOI 10.1002. pssb.200743128.
- [12] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57, (1998) 2257.
- [13] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloy. Compd. 5 (2003) 22.
- [14] S.M. Alay-e-Abbas, Kin Mun Wong, N.A. Noor, A. Shaukat, Yong Lei. Solid State Sciences 14 (2012) 1525-1535.
- [15] B.H. Lee, J. Appl. Phys. 41 (1970) 2988.
- [16] S.-G. Lee and K. J. Chang, Phys.(1995) Rev. B 52, 1918.
- [17] O. Madelung (Ed.), Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Landolt Bo rnstein, New Series Group III, vol. 17, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [18] R. Franco, P. Mori-Sánchez, J. M. Recio, and R. Pandey, Phys.(2003) Rev. B 68, 195208.
- [19] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, and R. J. Poff, J. Phys. (1972) Chem. Solids 33, 501.

- [20] F.E. Haj Hassan, H. Akbarzadeh. *Computational Materials Science* 35 (2006) 423–431.
- [21] K. Hacini, H. Meradji, S. Ghemid and F. El Haj Hassan (2012) *Chin. Phys. B* Vol. 21, No. 3. 036102.
- [22] A. Berghout, A. Zaouib and J. Hugel *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 112–120.
- [23] O. Madelung (ed.), *Londolt-Börnstein New Series III*, Springer, Berlin, (1987), Vol. 22.
- [24] El Haj Hassan F, Amrani B and Bahsoun F (2007) *Physica B* 391-365.
- [25] A. M. Saitta, S. de Gironcoli, and S. Baroni, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2746 (1999).
- [26] X. Liu and J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* (2004). 95, 7754.
- [27] J.S. Tell, *Phys. Rev.* 104, (1956) 1760.
- [28] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Electrodynamics in Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [29] H.A. Kramers, *Collected Science Papers*, North Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [30] R.De.L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* 12, (1926) 547.
- [31] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [32] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Berlin: Springer-Verlag, (1999) 233.
- [33] A.Pourghazi, M. Dadsetani, *Physica B* 370 (2005) 35.
- [34] S. M. Hosseini. *Physica B* 403 (2008) 1907.
- [35] D. Lee, A.M. Johnson, J.E. Zucker, C.A. Burrus, R.D. Feldman, R.F. Austin, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 4 (1992) 949.
- [36] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Hichour, H. Baltache, D. Rached, M.Reüirat. *Solid-State Electronics* 50 (2006) 1382–1388.
- [37] J. Geurts, V. Wagner, B. Weise, JJ. Liang, H. Lugauer, A. Waag, et al. In: Gershoni D, editor. *Proc 24th international conference on physics of semiconductor (ICPS)*. Singapore, Jerusalem: World Scientific; (1998). p. 1264.
- [38] I. Khan et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 181–188.
- [39] C. Becker, U. Kuüster, R. Kruse, J. Geurts, H. Lugauer, F. Fischer, et al. In: Scheffler M, Zimmermann Z, editors. *Proc 23rd, international conference on physics of semiconductor (ICPS)*. Berlin, Singapore: World Scientific; (1996). p. 249.
- [40] Ali Hussain Reshak, Sushil Auluck, *Phys. B* 388 (2007) 34.
- [41] You Yu, Jingjing Zhou, Huilei Han, Chuanyu Zhang, Tuo Cai, Chengqun Song, Tao Gao. *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 492–497.

- [42] G. Surucu, K. Colakoglu, E. Deligoz, N. Korozlu, Y.O. Ciftci. *Solid State Communications* 150 (2010) 1413-1418.
- [43] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah. *Computational Materials Science* 38 (2006) 29–38.
- [44] S. Zerroug, A. Gueddim, M. Ajmal Khan, N. Bouarissa. *Superlattices and Microstructures* 53 (2013) 155–162.
- [45] P.J.L. Hervé, L.K.J. Vandamme, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 77.
- [46] Lei Guo, GeHu, Shengtao Zhang, Wenjiang Feng, Zhipeng Zhang. *Journal of Alloys and Compounds* 561 (2013) 16–22.
- [47] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafis, B. Sahraoui. *Materials Science and Engineering B100* (2003) 163-171.
- [48] A.E. Merada, M.B. Kanouna, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag. *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 333–339.
- [49] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [50] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [51] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [52] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [53] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [54] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, (2000), 39.
- [55] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.
- [56] Y. Nakanichi, T. Ito, Y. Hatanaka and G. Shiomoka, *App. Surf. Sci.* 66 (1992) 515.
- [57] B. Freytag, P. Pavone and U. Rossler, *Solid. State. Commun.* 94, (1995) 103.
- [58] H. Stanzel, T. Reisinger, K. Wolf, M. Kastner, B. Hahn and W. Gebhardt, *Phys. Stat. Sol (b)* 187, (1995) 303.
- [59] F. El Haj Hassan. *phys. stat. sol. (b)* 242, No. 4, (2005) 909–915.
- [60] L. Vegard, *Z. Phys.* 5, (1921) 17.
- [61] F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh. *Physical review B* 73, (2006) 195202.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques du l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ qui se constitue des composés binaires et des alliages ternaires et quaternaires. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées (*FP-LAPW*) dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

Notre travail est réparti en trois parties. La première partie concerne une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés binaires BeSe, BeTe, ZnSe et ZnTe.

Les résultats structuraux tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est directe pour ZnSe ZnTe, et indirecte pour BeSe et BeTe. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant (*WC-GGA*) et (*EV-GGA*) concordent bien avec les données théoriques. Le plus intéressant pour un semi-conducteur c'est les propriétés optiques. Nous avons déterminé la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux d'autres calculs théorique.

Les propriétés thermiques sont prédites par le modèle quasi harmonique de Debye dans la gamme de pression de 0 à 6 GPa et de température de 0 à 800 K. Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certains paramètres macroscopiques comme le paramètre cristallin, le module de compressibilité, les capacités calorifiques C_v et C_p , le coefficient de dilatation thermique α et la température de Debye.

Dans la seconde partie, nous avons présenté une étude des alliages $BeSe_xTe_{1-x}$, $ZnSe_xTe_{1-x}$, $Zn_{1-x}Be_xSe$, et $Zn_{1-x}Be_xTe$ avec différentes concentration x ($x= 0.25, 0.5$ et 0.75).

Le paramètre du réseau varie presque linéairement en fonction de la concentration montrant ainsi une concordance entre les prédictions DFT et la loi de **Végard**. Ce comportement est dû aux faibles écarts entre les paramètres cristallins des composés binaires constituant ces alliages.

Le comportement du module de compressibilité a montré pour ces alliages une déviation par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

Concernant l'investigation du gap énergétique, sa variation est non linéaire qui se traduit par un facteur de désordre " bowing " .

Le calcul des propriétés thermiques des alliages ternaires en fonction de la température et de la pression montre le même comportement pour tous ces alliages. Les résultats thermiques obtenus pour les composés binaires et les alliages ternaires sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.

Enfin, ce travail est terminé par l'étude de l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$. Les calculs du paramètre de réseau, le module de compressibilité et les gaps énergétiques pour différentes concentrations x et y sont effectués.

Après l'étude de l'énergie de formation, nous avons constaté que l'alliage quaternaire est moins stable aux concentrations $x= 100\%$ de (Be) et $y= 50\%$ de (Se) ce qui représente l'alliage ternaire BeSeTe.

Concernant l'alliage quaternaire $Zn_{1-x}Be_xSe_yTe_{1-y}$ adapté au substrat GaAs, les valeurs des gaps calculés en utilisant (EV-GGA) varient de 2.541 à 2.677 eV. Cette gamme de valeurs nous permet d'obtenir les propriétés optiques désirées pour diverses applications technologiques.

Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur les propriétés étudiées de ce composé. Alors en raison de l'absence de données expérimentales concernant cet alliage, ce travail sera certainement une contribution importante à la littérature.