REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

t-OALUKE IPEAHIN TYRENSITE BATTA

Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat En Sciences

par : BELGOUMRI Ghania

Thème :

Etude théorique des propriétés électroniques et optiques des alliages semiconducteurs binaires et/ou ternaires

Spécialité : Physique

Soutenue le : 25/02 / 2019

Devant le jury :

Président :	Mr. Djaballah Yassine	Pr.	Université de Batna 1
Rapporteur :	Mr. Bentabet Abdelouahab	Pr.	Université de BBA
Examinateurs	Mr. Bahloul Deradji	Pr.	Université de Batna 1
	Mr. Djeffal Fayssal	Pr.	Université de Batna 2
	M ^{me} . Fetah Sabah	M.C.A.	Université de M'sila

DÉDICACE

A mes chers parents

A mon époux

A mes Enfants : Assala, Sief El Islam et Achraf

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, je dédie ce modeste travail.

REMERCIEMENT

Je remercie mon dieu **ALLAH** qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.

Je tiens en premier à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers le Mr. Abdelouahab BENTABET Professeur à l'université de Bordj Bou Arreridj en tant qu'encadreur pour son encouragement, patience et l'aide qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de ce travail. Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur R. Khenata, chercheur associé au Laboratoire Physique Quantique de la Matière et de Modélisation de Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, Alegria, de ses compétences qui m'ont été d'un grand secours. Je remercie également Mr.A. Benmakhlouf Dr. Chargé de Cours à l'université Amar Telidji Laghouat, pour l'aide qu'il m'a apportée. Je n'oublierai jamais l'aide très précieuse et très généreuse du Dr. Y. Bouhadda chercheur associé au Laboratoire Unité de Recherche Appliquée en Renouvelables, URAER, Ghardaïa, Algeria. Comme, Energies j'exprime aussi ma gratitude à Mr. Djaballah Yassine professeur à l'université de Batna pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Mes vifs remerciements vont également au Mr. **Bahloul Deradji** professeur à l'université de Batna et Mr. **Djeffal Fayçal** professeur à l'université de Batna et M^{me}. S. FETAH, Maître de conférences à l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Liste des figures

Liste des figures

<i>Figure I.1</i> : <i>Représentation schématique du cycle autocohérent dans le cadre de la DFT.</i>	15
Figure 1.2 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel (Illustration tir de la référence [31]).	∙ée 23
<i>Figure II.1</i> : Maille blende (ZnO), à gauche et primitive, à droite.	28
Figure II.2 : Maille conventionnelle et primitive de la phase B1 (rocksalte).	28
<i>Figure II.3: Représentation schématique de 1</i> ×2×1 <i>de la maille élémentaire de la structur</i>	re
monoclinique en couches du cristal a- $KInQ_2$ et $RbInQ_2$ ($Q = S$, Se) et b- $KInTe_2$ et $RbInTe_2$	2
tracée avec le code CASTEP.	29
Figure II.4 : Projection de la structure cristalline de a -AIn Q_2 ($A=k$, Rb and $Q=S$, Se),	
isostructurales avec b -TlGa $Q_2(Q=S, Se)$ et TlInS ₂ [16] dans les plans ac et ab.	30
Figure 11.5: Les structures cristallines de, a- $KInTe_2$ et $RbInTe_2$ isostructurales avec b- TI_1 $(TI^{I}TI^{III}Se_2)$ [14].	Se 31
Figure II.6 : Dédoublement et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 ator	nes
couplés (au centre).	32
Figure 11.7 : Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction du paramètre du réseau pour	•
quelques semi-conducteurs de structure cubique. Les alliages IV-IV (diamant), III-V (carre	é),
II-VI (cercle) et les chalcogénures de béryllium (croix). La bande claire du schéma représe	ente
la gamme d'énergie correspondante à la région visible du spectre. (Figure extraite de la	
référence [17]).	32
Figure II.8: Première zone de Brillouin de la maille cfc de la structure zinc blende et Roch	k-
Salt avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie.	34
Figure 11.9 : Première zone de Brillouin de la structure monoclinique des matériaux en couches : $KInS_2$ à gauche et, $KInTe_2$ et $RbInTe_2$ à droite.	34
Figure II.10 : les transitions optiques directes (a) et indirectes (b).	35
Figure III.1 Variation de l'énergie totale en fonction du volume relative de la ma primitive des deux phases : zinc blende (B3) et NaCl (B1) avec les deux approximations I et GGA). V_0 représente le volume calculé à l'équilibre pour les alliages BeS, BeSe et B respectivement.	aille LDA BeTe 50
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume relative de la ma primitive des deux phases : zinc blende (B3) et NaCl (B1) avec les deux approximations 1	aille LDA

primitive des deux phases : zinc blende (B3) et NaCl (B1) avec les deux approximations LDA et GGA).V0 représente le volume calculé à l'équilibre pour les alliages MgS, MgSe et MgTe respectivement. 53 Figure III.3 structure de bandes électronique calculée par la GGA des alliages BeX, MgX (X = S, Se, Te) respectivement. 56

Figure III.4 : Les densités d'états totale DOS et partielles PDOS pour les alliages BeX en utilisant la GGA. 59

Figure III.5: Dépendance du volume de la maille et $(-\Delta V/V)$ avec la pression hydrostatique des alliages BeX et MgX (X = S, Se, Te) respectivement avec la GGA. *67*

Figure III.6 : La variation des importants gaps en fonction de la pression pour les alliages BeX et MgX (X = S, Se, Te) en utilisant la LDA et GGA. 68

Figure III.7 : Effet de la pression sur la variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages BeX, MgX (X=S, Se, Te) utilisant la GGA.

Figure III.8: Variation de K, G et G' pour les alliages BeX et MgX (X= S, Se et Te) en fonction de la pression hydrostatique. 71

69

82

Figure III.9: Variation hydrostatique des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compression β_0 de BeX, MgX (X = S, Se, Te)en fonction de la pression. 71

Figure III.10: Variation des constantes élastiques et mécaniques en fonction de la pression hydrostatique des alliages BeX et MgX (X = S, Se, Te). 72

Figure III.11: Vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinale v_L, transversale v_T, moyenne v_m et température de Debye θ_D pour BeX, MgX (X=S, Se, Te). 73

Figure III.12 : la variation de nos paramètres cristallins optimisés en fonction de la concentration x de L'alliage ternaire BeS_xSe_{1-x} , en utilisant LDA et GGA. 76

Figure III.13: Variation des gaps d'énergies de BeS_xSe_{1-x} en fonction de la composition x, en utilisant l'LDA et GGA. 77 **Figure III.14**: Densités d'états électroniques de BeS_xSe_{1-x} (x =0,25, 0,5 et 0,75) en utilisant 78

Figure III.15: Variation de l'indice de réfraction (empirique) en fonction de la concentration x de BeS_xSe_{1-x} utilisant les approximations LDA et GGA. **79**

Figure III.16: Variation de volume en fonction de pression de l'alliage ternaire BeS_xSe_{1-x}

(x = 0.25, 0.5 et 0.75) utilisant LDA et GGA.

l'LDA et GGA.

Figure III.17: La variation des importants gaps en fonction de la pression pour les alliages BeS_xSe_{l-x} (0<x<1), en utilisant l'LDA et GGA. 83

Figure III.18: Variation de la partie imaginaire et réel de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages BeS_{0.25}Se_{0.75}, BeS_{0.5}Se_{0.5} et BeS_{0.75}Se_{0.25}. 84

Figure III.19: Variation K, G et G' de BeS_xSe_{1-x} (x =0.25, 0.5 et 0.75) en fonction de la pression hydrostatique. 85

Figure III.20: Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compression β_0 de BeS_xSe_{1-x} (x=0.25, 0.5 et 0.75) en fonction de la pression hydrostatique. **85**

Figure III.21 : Variation en fonction de la pression hydrostatique des constantes élastiques etmécaniques : le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson vpour BeS_xSe_{1-x} (x=0.25, 0.5 et 0.75).86

Figure IV.1 : Représentation schématique de $1 \times 2 \times 1$ de la maille élémentaire de la structuremonoclinique en couches des alliages $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te)93

Figure IV.2 : Structure de bandes électroniques calculée le long des lignes à haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Te). Le niveau de Fermi, ligne horizontal pointillée rouge, est réglé à l'énergie zéro, dans le système monoclinique. **96**

Figure IV.3 : Structure de bandes électroniques calculée le long des lignes à haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour AInQ₂ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te), dans le système triclinique. **97**

Figure IV.4 : Structure de bandes électroniques calculée le long des lignes à haute symétriedans la première zone de Brillouin pour $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) dans le systèmemonoclinique et triclinique utilisant la fonction hybride HSE06.99

Figure IV.5 : le Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Te) dans système monoclinique.100

Figure IV.6 : le Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te) dans système triclinique.101

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau III.1: Constante de réseau a, module de compressibilité B_0 et sa dérivée parrapport à la pression B' pour les deux phases étudiées pour BeS, BeSe et BeTerespectivement.51

Tableau III.2: Paramètres structuraux de deux phases B3, B1 pour les alliages MgX54

Tableau III.3 : Energies des transitions Γ - Γ et Γ -X des semi-conducteurs BeS, BeSe et BeTe.Les valeurs entre parenthèses pour la référence [40] sont obtenues en utilisantl'approximation GW.57

Tableau III.4: Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes ($Eg_{\Gamma\Gamma}$, $Eg_{\Gamma X}$) selon les directions de haute symétrie des alliages MgS, MgSe et MgTe calculés parles deux approximations LDA(a) et GGA(b).57

Tableau III.5 : résume les résultats obtenus et calculés par les modèles empiriques pourl'indice de réfraction n, la constante diélectrique ε et la susceptibilité diélectrique χ et lecoefficient de réflexion R des alliages BeS, BeSe et BeTe en utilisant la LDA et la GGA.**61**

Tableau III.6 : résume les résultats obtenus et calculés par les modèles empiriques pourl'indice de réfraction n, la constante diélectrique ε et la susceptibilité diélectrique χ et lecoefficient de réflexion R des alliages MgS, MgSe et MgTe en utilisant l'LDA et GGA.62

Tableau III.7 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} des alliages BeX à P=0.64

Tableau III.8: Valeurs des paramètres : $\beta_0(\beta_{01} à partir du fit de l'équation de Murnaghan,<math>\beta_{02} = (C_{11}+2C_{12})/3)$, G, E, v et θ_D du BeX (X=S,Se etTe) à P=0 en comparaison avec desvaleurs théoriques.**657ableau III.9**: Les constantes élastiques C₁₁, C₁₂ et C₄₄ en comparaison avec d'autres

résultats théoriques pour les alliages MgS, MgSe et MgTe.

Tableau III.10: Valeurs des paramètres mécaniques: β_0 (β_{01} à partir du fit de l'équation de Murnaghan, $\beta_{02} = (C_{11}+2C_{12})/3$), G, E, v et θ_D du MgX (S, Se et Te) à P=0 en comparaison avec des valeurs théoriques. **66**

66

Tableau III.11: Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 et lemodule de compressibilité $\beta 0$ de différents valeurs de la composition x en utilisant les deuxapproximations LDA(a) et GGA(b) pour $BeS_xSe_{1-x}(x=0.25, 0.5 et 0.75)$ **76**

Tableau III.12: Gap direct et indirect de l'alliage BeS_xSe_{1-x} pour les différentes valeurs de laconcentration x en utilisant l'LDA(a) et GGA(b), en comparaison avec d'autres travauxthéoriques.77

Tableau III.13 : résume les résultats calculés pour l'indice de réfraction n, la constantediélectrique ε et la susceptibilité diélectrique χ obtenus et calculés avec les quatre modèlespour les alliages $BeS_{0,25}Se_{0,75}$, $BeS_{0,5}Se_{0,5}$ et $BeS_{0,75}Se_{0,25}$.80

Tableau III.14 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en comparaison avec d'autresrésultats théoriques pour les alliages $BeS_{0.25}Se_{0.75}$, $BeS_{0.5}Se_{0.5}$ et $BeS_{0.75}Se_{0.25}$.81

Tableau. III.15: Valeurs des paramètres élastiques et mécaniques: β_0 (β_{01} à partir du fit del'équation de Murnaghan, $\beta_{02} = (C_{11}+2C_{12})/3$), G, E, v et θ_D du BeS_xSe_{1-x}(X=0.25, 0.5 et 0.75) àl'équilibre.81

Tableau IV.1: Paramètres structuraux des structures monocliniques KInQ2 et RbInQ2 (Q: S,Se) : paramètres de maille (a, b et c, en Å), l'angle β (en degré) et le volume de la mailleélémentaire (V0, en Å3).94

Tableau IV.2: Paramètres structuraux des structures tricliniques $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S,Se, Te) : paramètres de maille (a, b et c, en Å), les anglesa, β , γ (en degré) et le volume de lamaille élémentaire (V_0 , en Å³), et l'énergie de cohésion (E_{coh} , en eV).94Tableau IV.3 : Les longueurs des liaisons calculées (en Å) pour les alliages $AInQ_2$ (A=K, Rbet Q=S, Se, Te) dans les systèmes tricliniques (up) et monocliniques (xp).

Tableau IV.4 : Valeurs du gap interdites calculées pour les alliages $AInQ_2$ (A=K, Rb, Q=S,Se, Te) utilisant le pseudopotentiel GGA-PBE et la fonction hybride HSE06 dans les systèmesmonocliniques et tricliniques. (d) indique une bande interdite directe.97

Tableau IV.5 : Charges de Mulliken (Species Charge) (en électrons) et la population deliaison pour les alliages $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te) dans le système monoclinique ettriclinique.102

Tableau IV.6 : Constantes élastiques (C_{ij} , en GPa) calculées pour les alliages AIn Q_2 (A = K,Rb et Q = S, Te) cristallisant dans le système monoclinique.105

Tableau IV.7 : Constantes élastiques (C_{ij} , en GPa) calculées pour les monocristaux AIn Q_2 (A = K, Rb et Q = S, Se, Te) cristallisant dans le système triclinique.106

Tableau IV.8 : Module d'élasticité (B, en GPa), le module de cisaillement (G, en GPa), le module de Young (E, en GPa), le coefficient de Poisson et l'indice universel d'anisotropie (A^U) calculés des alliages en système monoclinique $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Te). Les indices V, R et H font référence aux approximations Voigt, Reuss et Hill, respectivement. **106**

Tableau IV.9 : Module d'élasticité (B, en GPa), le module de cisaillement (G, en GPa), lemodule de Young (E, en GPa), le coefficient de Poisson et l'indice universel d'anisotropie (A^U) calculés des alliages en système triclinique $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te).107

Tableau IV.10 : Valeurs de l'anisotropie élastique pour le module de compressibilité A_{comp} etle module de cisaillement A_{shear} pour les alliages $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te) dans lessystèmes monocliniques et tricliniques.108

Tableau IV.11 : les résultats de calcul de la vitesse des ondes élastiques, longitudinales (v_t enm/s), transversale (v_t en m/s) et moyenne des ondes acoustiques (v_m en m/s), respectivementet de la température de Debye (T_D en K) des alliages $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Te) dans lesystème monoclinique.

Tableau IV.12 : les résultats de calcul de la vitesse des ondes élastiques, longitudinales (v_t enm/s), transversale (v_t en m/s) et moyenne des ondes acoustiques (v_m en m/s), respectivementet de la température de Debye (T_D en K) des alliages $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te) dansle système triclinique.

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I	
I. Cadre théorique des méthodes de premier principe	4
I.1. Introduction	4
I.2. L'équation de Schrödinger	5
I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	6
I.2 .2. Approximation du champ auto –cohérent (self-consistent)	7
I.2. 2.1. Approximation de Hartree	7
I.2.2.2. Approximation de Hartree-Fock	9
I.2.2.3. Approximation de Hartree –Fock –Slater	11
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	11
I.3.1. Introduction	11
I.3.2. DFT comme une théorie à plusieurs corps (Les théorèmes de Hohenberg-Kohn)	12
I.3.3. DFT comme une théorie à un seul Corps (Les équation de Kohn-Sham)	13
I.3.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation	15
I.3.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	16
I.3.4.2. Approximation du gradient généralisée (GGA)	17
I.3.4.3. La fonctionnel hybride	18
I.3.5. La méthode de pseudopetentiel	19
I.3.5.1. Théorème de Bloch	19
I.3.5.2. La base d'onde plane	20
I.3.5.3. L'approximation du cœur gelé	21
I.3.5.4. La méthode du pseudopotentiel	21
I.3.6. Conclusion	23
Références	24
CHAPITRE II	

II. Propriétés physiques des semiconducteurs à étudier	26	
II.1. Introduction	26	

II.2. Structure cristalline des alliages semiconducteurs étudiés	27
II.2.1. Semi-conducteurs II-VI de type AX (A = Be, Mg, X = S, Se, Te)	27
II.2.2. Alliages semiconducteurs de structure en couche $AInQ_2$ (A= K, Rb et Q= S, Se, Te)	28
II.3. Propriétés physique étudiés	31
II.3.1. Propriétés électroniques	31
II.3.1.1. Concept de bandes d'énergie	31
II.3.1.2. Lignes et points de haute symétrie dans la Première zone de Brillouin	33
II.3.1.3 Transitions inter bandes	35
II.3.3.4. Densités des états électroniques DOS et PDOS	36
II.3.2. Propriétés optiques	37
II.3.2.1. Constante diélectrique et polarisation	37
II.3.2.2. Constante diélectrique et indice de réfraction	38
II.3.2.3. La réflexion des ondes planes	39
II.3.3. Propriétés élastiques et mécaniques	40
II.3.3.1. Introduction	40
II.3.3.2. Constantes élastiques et conditions de stabilités	41
II.3.3.3. Constantes élastiques et propriétés mécaniques	43
Références	44
CHAPITRE III	
III. Propriétés physiques des alliages binaires $A^{II}X^{VI}$ et ternaires BeS_xSe_{1-x}	47
III.1. Propriétés physiques des alliages binaires à base de Béryllium BeX et de Magnésium MgX (X= S, Se, Te)	47
III.1.1. Introduction	47
III.1.2. Méthode de calcul	47
III.1.3. Etude des propriétés physiques à l'équilibre	49
III.1.3.1. Propriétés structurales	49
III.1.3.2. Propriétés électroniques	55
III.1.3.3. Propriétés optiques	60
III.1.3.4. Propriétés élastiques et mécaniques	62
III.1.4. Propriétés des alliages binaires à base de Béryllium BeX et de Magnésium M (X= S, Se, Te) sous l'effet de pression	[gX 67

III.1.4.1. Propriétés structurales	67
III.1.4.2. Propriétés électroniques	68
III.1.4.3. Propriétés optique	69
III.1.4.4. Propriétés élastiques et mécaniques	70
III.1.5. Conclusion	74
III.2. Propriétés des alliages ternaires à base de Béryllium BeS _x Se _{1-x} (x=S, Se, Te)	75
III.2.1. Introduction	75
III.2.2. Méthode de calcul	75
III.2.3. Etude à l'équilibre hydrostatique	75
III.2.3.1. Propriétés structurales	75
III.2.3.2. Propriétés électroniques	77
III.2.3.3. Propriétés optiques	78
III.2.3.4. Propriétés élastiques et mécaniques	80
III.2.4. Propriétés sous l'effet de la pression	82
III.2.4.1. Propriétés structurales	82
III.2.4.2. Propriétés électroniques	82
III.2.4.3. Propriétés optique	83
III.2.4.4. Propriétés élastiques et mécaniques	84
III.2.5. Conclusion	86
Références	88

CHAPITRE VI

VI. E	Etude théorique des alliages en couches AInQ2 (A=K, Rb	et Q=S, Se,Te) 92
VI.1.	Introduction	92
VI.2.	Méthode de calcul	92
VI.3.	Propriétés structurales	93
VI.4 .	Propriétés électroniques	96
VI.5.	Propriétés élastiques et mécaniques	103
VI.6.	Conclusion	110
	Références	111
	Conclusion générale	113

Introduction Générale

Introduction générale

La science des matériaux joue un rôle très important dans les développements technologiques et ce rôle ne cesse de progresser dans beaucoup de domaines.

Dans le domaine de la physique de l'état solide, les semi-conducteurs sont souvent les plus utilisés dans la technologie de pointe et sont les plus étudiés et en particulier par voie de simulation grâce au progrès technologique des outils informatique (soft & hard). Davantage, les alliages semi-conducteurs ont été la partie pertinente dans la réalisation de tous les dispositifs optoélectroniques.

Le progrès et le développement des systèmes de simulation numériques ont permis à rendre la prédiction des propriétés de ce type de matériaux est accessible malgré leurs complexités. Les méthodes de premier principe dites ab-initio est un outil très puissant pour la simulation comparativement aux méthodes empiriques et semi empiriques. L'avantage de ces méthodes réside dans le fait qu'elles ne tiennent compte d'aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés.

Notre travail fait l'objet des calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une théorie exacte. Cependant, elle ne peut être appliquée qu'à travers des approximations indispensables plutôt justifiées pour l'évaluation du potentiel d'échange-corrélation selon les cas traités.

Notons que l'étude des solides est étroitement liée à l'évaluation des interactions mutuelles entre les noyaux et les électrons constituant le matériau à étudier. Mais leurs propriétés résultent de l'interaction des électrons de valence. En effet, une autre approximation est nécessaire à être incorporée dans la DFT pour réduire considérablement le temps de calcul et rendre favorablement possible de négliger les effet relativiste dus aux électrons fortement liés aux noyaux (électrons de cœur). En d'autre terme, cette approche consiste à séparer les électrons de cœur (traités comme cœur gelé avec les noyaux) et les électrons de valence (traités explicitement).

Les semi-conducteurs binaires composés des éléments du groupe II tel que (Be, Mg) et VI (S, Se, Te) ont un large gap, cristallisent dans les structures, zinc-blende, rocksalte respectivement. Ces composés ont un impact technologique dans différentes applications en optoélectroniques et sont capable de fonctionner à température élevée. Les alliages ternaires BeS_xSe_{1-x} sont des semi-conducteurs formés par les éléments du groupe II et VI

respectivement dont le but est de remplacer un atome d'un semi-conducteur binaire par un autre avec une certaine concentration afin de répondre aux besoins technologiques bien précis.

Peu d'études théoriques ou expérimentales ont envisagé l'étude des propriétés physiques des semi-conducteurs soient binaires ou ternaires en étudiant toutes les propriétés physiques s'inscrivant plus largement dans un objectif d'intérêt de l'utilisateur: structurales, électroniques, optiques, élastiques, etc. Par contre, les semi-conducteurs de structure en couche ne sont que récemment et rarement étudiés.

En conséquence, l'objectif visé par notre thèse est d'étudier l'effet de la concentration atomique sur les propriétés physiques, en équilibre et hors équilibre, des alliages ternaires tout en se basant sur leurs composés binaires. Cette étude était notre optique pour bien visualiser les semi-conducteurs ternaires chalcogéneures. Il s'agit d'une large famille de matériaux ternaires semi-conducteurs avec la stoechiométrie générale ABQ₂ (A et B sont des atomes quelconques et Q est un atome de chalcogénure). Parmi ces matériaux, les alliages LiBQ₂, NaBQ₂, CuBQ₂ et AgBQ₂ synthétisés et étudiés expérimentalement et théoriquement [1-4]. Cependant, ceux KBQ₂ et RbBQ₂ peu d'études [5-7] ont envisagé ces derniers. Notons que ce type des matériaux a montré une large application dans différents dispositifs optoélectronique notamment dans les convertisseurs d'énergie solaire, les diodes électroluminescentes (LED) et ainsi pour des applications d'optique non linaire (ONL) et les détecteurs [4].

Le travail de thèse utilise deux codes de calcul ab initio : ABINIT et Castep permettant d'étudier les alliages II-VI (binaires et ternaires) et les semi-conducteurs de structure en couches (Layered Structure) KInQ₂, RbInQ₂ (Q=S, Se, Te).

Cette thèse est scindée sur quatre chapitres. Le premier chapitre est destiné aux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le second chapitre présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et les propriétés physiques étudiés. Les résultats d'études à l'équilibre et sous l'effet de pression des alliages BeX, MgX (X=S, Se, Te) et BeS_xSe_{1-x} sont traités au troisième chapitre. Le quatrième chapitre est consacré sur l'étude des propriétés des alliages de structure en couche AInQ₂ (A : K, Rb et Q=S, Se, Te). Nous terminons cette thèse par une conclusion générale.

Références

[1] G. Marín, C. Rincón, S. M. Wasim, C. Power, and G. Sánchez Pérez, "Temperature dependence of the fundamental absorption edge in CuInTe2," Journal of Applied Physics, vol. 81, pp. 7580-7583, (1997).

[2] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides: LiAlSe2, α -LiAlTe2, and β -LiAlTe2," Inorganic Chemistry, vol. 39, pp. 3092-3097, (2000).

[3] A. Protasenya, M. Zolotarev, and A. Poplavnoi, "Band structure and density of valent states in AgAlSe2 and AgAlTe2," Soviet Physics Journal, vol. 26, pp. 517-520, (1983).

[4] A. Kosobutsky and Y. M. Basalaev, "First principles study of electronic structure and optical properties of LiMTe 2 (M= Al, Ga, In) crystals," Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 71, pp. 854-861, (2010).

[5] J. Kim and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Selenides: AMnSe2 (A=Li, Na, K, Rb, Cs) and Na2Mn2Se3," Journal of Solid State Chemistry, vol. 146, pp. 217-225, (1999).

[6] J. Kim, C. Wang, and T. Hughbanks, "Synthesis and Structures of New Layered Ternary Manganese Tellurides: AMnTe2 (A= K, Rb, Cs), Na3Mn4Te6, and NaMn1. 56Te2", Inorganic Chemistry, vol. 38, pp. 235-242, (1999).

[7] Fu Qiang Huanga, Bin Denga, Donald E. Ellisb, James A. Ibersa, Journal of Solid State Chemistry 178 2128–2132, (2005).

CH&PITRE I

Cadre théorique des méthodes de premier principe

I. Cadre théorique de méthodes de premier principe

I.1. Introduction

Des expériences sont nécessaires pour comprendre le lien entre les interactions entre particules au sein d'un solide et les propriétés observées [1]. Il est aussi important de recourir à une modélisation, c'est-à-dire à l'élaboration de théories qui permettent non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais aussi de les prédire. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides ayant une dureté et une inertie chimique proche du diamant ou supérieure. On peut aussi simuler par exemple différentes compositions chimiques d'alliages pour avoir des semiconducteurs ayant des mobilités électroniques très élevées et à gap direct qui correspondrait à une fréquence ou couleur bien choisie pour l'utiliser dans les lasers, les photodétecteurs, ... etc.

Donc pour comprendre les différentes propriétés physiques; il est nécessaire d'étudier le milieu dans lequel se déplacent les électrons. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois groupes :

1. les méthodes empiriques, utilisant la donnée expérimentale pour trouver les valeurs des paramètres physiques d'un modèle.

2. Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées.

3. Les méthodes ab-initio (de premier principe), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs "ab initio" de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces. L'objectif commun à toute technique ab-initio est de résoudre l'hamiltonien du système.

En général, vu la complexité des solides, résultant de l'interaction d'un grand nombre de particules, il est indispensable de recourir à des approximations. Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques: l'approximation de Hartree et Hartree-Fock, d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part. Davantage, la méthode de pseudopotentiel est ainsi exposée en détail dans ce chapitre.

I.2. L'équation de Schrödinger

Le physicien autrichien Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1926 a proposé une équation pour déterminer la fonction d'onde d'un système. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger:

$$\widehat{H}\psi(\vec{R},\vec{r}) = E\psi(\vec{R},\vec{r})$$
(I.1)

$$\psi(\vec{R},\vec{r}) = \psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,...\vec{R}_1,\vec{R}_2,...)$$
 (I.2)

Où \hat{H} est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux (N_a) que ceux apportés par les électrons (N_e). E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système [2].

 r_i (i=1...N_e) et R_i (i=1...N_a) représentent les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) l'énergie cinétique totale de noyaux :

$$\hat{T}_{Z} = \sum_{\alpha} \hat{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(-\frac{\hbar^{2} \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right)$$
(I.3)

Avec \hbar : Repensent le constant de Planck, M_{α} est la masse du noyau

2) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$\hat{T}_{e} = \sum_{i} \hat{T}_{i} = \sum_{i=1}^{N_{e}} (-\frac{\hbar^{2} \Delta_{i}}{2m})$$
 (I.4)

Avec : m est la masse de l'électron.

3) l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux.

$$\hat{U}_{Z} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{U}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^{2}}{\left| \vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta} \right|}$$
(I.5)

Avec : Z_{α} et Z_{β} sont la charge des noyaux α et β .

4) l'énergie d'interaction des électrons deux par deux :

$$\hat{U}_{e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{U}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^{2}}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}\right|}$$
(I.6)

5) l'énergie D'interaction noyaux-électrons :

$$\hat{U}_{eZ} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_a} \frac{Z_{\alpha} e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}\right|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_a} \hat{U}_{i\alpha}$$
(I.7)

Alors l'équation de Schrödinger pourra Donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_Z + \hat{U}_e + \hat{U}_Z + \hat{U}_{eZ})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$$
(I.8)

On trouve dans un cm³, d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, implique $3(Z + 1)N_{\alpha}$ variables, alors il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution de cette équation car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations.

I.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer (l'approximation adiabatique)

La première approximation que nous pouvons faire a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [3], Les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Ceci nous permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, c'est ce que l'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans cette approximation, le problème standard de la chimie quantique est d'obtenir les états propres de l'hamiltonien électronique, qui n'agit que sur les variables électroniques. Compte tenu de ce que $\hat{T}_z = 0$ et $\hat{U}_z = cte$; nous pouvons définir une fonction d'onde ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$\hat{H}_{e} = \hat{T}_{e} + \hat{U}_{e} + \hat{U}_{eZ}$$
 (I.9)

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$\hat{H}\psi_e = E_e\psi_e \tag{I.10}$$

$$\left(\sum_{i=1}^{N_{e}} \frac{-\hbar^{2} \Delta_{i}}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i\neq j} \frac{e^{2}}{\left|r_{i} - r_{j}\right|} - \sum_{i=1}^{N_{e}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^{2}}{\left|r_{i} - R_{\alpha}^{0}\right|} \right) \psi(r, R_{\alpha}^{0}) = E_{e}(R_{\alpha}^{0}) \psi(r, R_{\alpha}^{0})$$
(I.11)

Dans cette équation comme dans l'expression de ψ_e , le R^0_{α} figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre et E_e représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . Mais elle ne suffit cependant pas seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

I.2.2. Approximation du champ auto -cohérent (self-consistent)

I.2.2.1. Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (I.11) est impossible du fait d'un grand nombre de particules mis en jeu. Le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique $\psi_e(\vec{r_i})$ comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\psi_i(\vec{r_i})$

$$\psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i), E_e = \sum_i E_i$$
 (I.12)

Cette approximation, consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne: un électron donné n'est plus soumis à un potentiel dépendant des positions instantanées de tous les autres électrons, mais uniquement à un potentiel correspondant à la distribution moyennes des électrons. Cette approximation (du champ moyen) se justifie bien dans des cas ou l'énergie cinétique des électrons est supérieure à l'énergie potentielle moyenne [4].

L'équation de Schrödinger à une particule (prenant m_e , \hbar et e en unité atomique u.m.a égale à 1), appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme :

$$h_i \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \tag{I.13}$$

Où l'hamiltonien h_i à un électron s'écrit

$$h_{i} = -\frac{1}{2}\Delta_{i} + V_{ext}(\vec{r}) + v_{i}(\vec{r})$$
(I.14)

Où $v_{ext}(\vec{r})$: représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$v_i(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r} \, \frac{n_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{I.15}$$

 $V_i(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree pour le I^{eme} électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $n_i(\vec{r})$ dans l'équation (1.15) est donnée par :

$$n_{i}(\vec{r}') = \sum_{j=1}^{N_{e}} \left| \psi_{j}(\vec{r}') \right|^{2}$$
(I.16)

Où la somme est faite sur les N_e états mono électroniques occupés.

En substituant les équations (I.14), (I.15) et (I.16) dans (I.13), on trouve les équations de Hartree pour un système mono électronique :

$$(-\frac{1}{2}\Delta_{i} + V_{ext}(\vec{r}))\psi_{i}(\vec{r}) + \underbrace{\sum_{j\neq i, j=1}^{N_{e}} \int d^{3}r' \frac{|\psi_{j}(\vec{r}')|^{2}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\psi_{i}(\vec{r})}_{v_{i}(\vec{r})} = \varepsilon_{i}\psi_{i}(\vec{r})$$
(I.17)

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, qui détermine les fonctions d'ondes mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (I.15). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto cohérent [5]. Mais, trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très dure, surtout si le nombre d'électrons N_e mis en jeu est très grand. Très souvent on suppose que la densité mono électronique $n_i(\vec{r})$ est égale à la densité électronique totale $n(\vec{r})$.

$$n_i(\vec{r}) = n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2$$
(I.18)

Cependant, cette approximation comporte différents problèmes : le Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, où le principe d'exclusion de Pauli n'est pas respecté.

I.2.2.2. Approximation de Hartree-Fock

Un système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplet. On peut ainsi introduire la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue par l'approximation de Hartree comme étant celle représentant le reste des interactions électroniques. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange.

L'échange est d'origine purement quantique. C'est cet effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\Psi_e(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$$
 (I.19)

Dans la quelle ont été permutées les positions de i et j. Cette fonction est la fonction d'onde du système à N corps résultante de la combinaison linéaire de fonctions monoélectronique. Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i.

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit, en 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde par un déterminant de Slater :

Cadre théorique de méthodes de premier principe

$$\Psi_{e}(\vec{r}_{1}\vec{\sigma}_{1},\vec{r}_{2}\vec{\sigma}_{2},...,\vec{r}_{N_{e}}\vec{\sigma}_{N_{e}}) = \frac{1}{\sqrt{N_{e}!}} \begin{vmatrix} \Psi_{1}(\vec{r}_{1}\vec{\sigma}_{1}) & \Psi_{1}(\vec{r}_{2}\vec{\sigma}_{2}).....\Psi_{1}(\vec{r}_{N_{e}}\vec{\sigma}_{N_{e}}) \\ \Psi_{2}(\vec{r}_{1}\vec{\sigma}_{1}) & \Psi_{2}(\vec{r}_{2}\vec{\sigma}_{2})....\Psi_{2}(\vec{r}_{N_{e}}\vec{\sigma}_{N_{e}}) \\ \Psi_{N_{e}}(\vec{r}_{1}\vec{\sigma}_{1}) & \Psi_{N_{e}}(\vec{r}_{2}\vec{\sigma}_{2})....\Psi_{N_{e}}(\vec{r}_{N_{e}}\vec{\sigma}_{N_{e}}) \end{vmatrix}$$
(I.20)

Où σ représente le spin.

La fonction Ψ donnée par l'équation (1.20) conduit aux équations de Hartree-Fock [5] pour un système à une particule :

$$(-\frac{1}{2}\Delta_{i} + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i}^{N_{e}} \int d^{3}\vec{r} \cdot \frac{|\Psi_{j}(\vec{r}')|^{2}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{i}(\vec{r}) - \sum_{j \neq i}^{N_{e}} \delta_{\delta_{i}\delta_{j}} \int d^{3}\vec{r} \cdot \frac{\psi_{j}^{*}(\vec{r})\psi_{i}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{j}(\vec{r}) = \varepsilon_{i}\psi_{i}(\vec{r})$$
(I.21)

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

On constate dans ce chapitre que L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de la majorité des méthodes de chimie quantique, ab-initio et semi-empiriques, grâce à ces réussites confirmées dans ce domaine depuis plusieurs décennies. Tout comme dans l'approche de Hartree, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire des fonctions mono-électroniques avec l'ajout de la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu qu'avec un produit de fonctions.

Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée par le remplacement des fonctions d'ondes de Hartree par un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'ondes mono-électroniques construites comme combinaison linéaire de tous les fonctions de Hartree dans laquelle des permutations sont effectuée de manière à obéir la règle d'exclusion de Pauli.

Malheureusement ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation.

I.2.2.3. Approximation de Hartree – Fock - Slater

Contrairement à l'AHF, Slater [6] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$v_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3n(\vec{r})}{8\pi}\right]^{\frac{1}{3}}$$
 (I.22)

Où : α est un paramètre sans dimension et $n(\vec{r})$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode de Slater soulève la simplicité de ce potentiel par rapport à l'AHF (due au fait qu'il est local) ; ainsi, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Cependant le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.3.1. Introduction

la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (Density Functional Theory) qui constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas (1903-1992) et Enrico Fermi (1901-1954) en 1927 [7]. Ces derniers 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.

Cette méthode a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la densité électronique.

Ce champ restant inconnu, on doit recourir à diverses approximations. En particulier à des approximations de la densité locale (LDA) et de gradient généralisé (GGA), c'est-à-dire que l'idée fondamentale de cette théorie est de prendre la densité électronique de l'état

fondamentale n(r), est basée sur un principe variationnel, qui impose à l'énergie total d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamentale.

I.3.2. DFT comme une théorie à plusieurs corps (Les théorèmes de Hohenberg-Kohn)

La DFT s'est donné pour but de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système d'un nombre fixe d'électrons à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, établis par Hohenberg et Kohn [8].

> L'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

> Pour un potentiel \hat{V} et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspondant à la densité électronique exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Premièrement, Hohenberg et Kohn s'expriment la fonctionnelle de l'énergie E[n(r)]de tel sort que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique n(r), donc :

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(r)n(r)dr + F_{HK}[n(r)]$$
(1.23)

La fonctionnelle $F_{HK}[n(r)]$ est universelle, vraie pour n'importe quel nombre de particules et n'importe quel potentiel extérieur $V_{ext}[n(r)]$.

Où:
$$F_{HK}[n(r)] = \left\langle \psi \middle| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \middle| \psi \right\rangle$$
(1.24)

$$F_{HK}[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)]$$
(1.25)

T[n(r)]: est la fonctionnelle énergie cinétique et $V_{ee}[n(r)]$: est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron.

L'analyse menée ci-dessus a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[n(r)]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui

correspondent à des équations de Kohn-Sham [8] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn

I.3.3. DFT comme une théorie à un seul Corps (Les équation de Kohn-Sham)

L'absence d'orbitales dans l'expression de l'énergie cinétique est le point faible de Thomas et Fermi dans la formule de l'énergie totale en fonction de la densité [7]. Après une quarantaine d'année d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham qui s'est imposé, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale: le terme d'échange-corrélation. L'idée de Kohn-Sham est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité n(r) que celle de l'état fondamental réel [9].

La démarche de Kohn-Sham comporte deux étapes :

- Les orbitales sont réintroduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction de même densité n(r), de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

C'est à dire ils ont démontré qu'il est possible d'aborder le problème à N corps en interaction en utilisant une base de N orbitales à une particule (les orbitales de Kohn-Sham).

Kohn et Sham ont proposés de remplacer le terme d'énergie cinétique du système réel de N électrons en interaction T[n(r)], par un terme $T_s[n(r)]$ d'un système fictif de N électrons indépendants, mais ayant la même densité que le système réel $(n_s(r) = n(r))$.

Comme on ne connait pas l'expression de l'énergie cinétique d'électrons en interaction T[n], Kohn et Sham ont proposé d'écrire :

$$T[n] = T_S[n] + (T[n] - T_S[n])$$
(I.26)

Avec $T_s[n]$ est l'énergie cinétique d'électrons sans interaction de même densité.

Et comme l'énergie de corrélation $E_c[n]$, la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock (de particules indépendantes), donc on définit :

$$E_c[n] = T[n] - T_s[n]$$
(I.27)

D'autre part :

$$V_{ee}[n] = E_H[n] + E_x[n]$$
(I.28)

On remplace (1.27) et (1.28) dans l'équation (1.25) on obtient :

$$E_{HK}[n] = T_S[n] + E_H[n] + \underbrace{E_x[n] + E_c[n]}_{E_{xc}}$$
(I.29)

Finalement, $E_{HK}[n]$ se sépare en trois parties :

$$E_{HK}[n] = T_{S}[n] + E_{H}[n] + E_{xc}[n]$$
(I.30)

Où $E_{xc}[n]$ est le terme d'échange et de corrélation.

L'énergie totale du système s'écrira alors :

$$E[n] = T_{s}[n] + \frac{ke^{2}}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^{3}\vec{r} d^{3}\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d^{3}r + E_{xc}[n]$$
(I.31)

Ainsi l'équation de Kohn et Sham d'une seule particule (électron) de densité $n(\vec{r})$ avec : $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\vec{r})|^2$ et $\phi_i(\vec{r})$, ε_i sont appelés respectivement, orbitales et énergies de Kohn et Sham, c'écrit comme suite :

$$\begin{cases} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V_{eff}^{KS}(\vec{r})}_{H_{KS}} \end{cases} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \qquad (I.32)$$

Où le potentiel effectif de Kohn et Sham est :

$$V_{eff}^{KS} = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$$
(I.33)

Les équations de Kohn et Sham pour un électron obtenu par l'utilisation de principe variationnel sont :

$$V_{H} = \frac{\delta E_{H}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = ke^{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|} d^{3}r'$$
(I.34)

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{ext}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = -ke^2 \sum_{k} \frac{Z_k}{\left|\vec{r} - \vec{R}_k\right|}$$
(I.35)

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$$
(I.36)

Ces trois équations interdépendantes de Kohn et Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonienne par itérations successives comme elle est représentée sur la figure I.1.



Figure I.1 : Représentation schématique du cycle autocohérent dans le cadre de la DFT.

I.3.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique [10].

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r'}|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par l'approximation de Hartree-Fock.

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

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, trouver des approximations de ε_{xc} [n] qui permettent une meilleure description des systèmes chimiques. Par conséquent, il existe une grande variété de cette fonctionnelles, nous pouvons refondre la plupart des approximations actuelles en trois catégories différentes: le Local, le Gradient Corrigé et l'Hybride.

I.3.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électron uniforme pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. A cet effet, cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. Cette énergie est considérée comme une quantité locale, définie en un point r, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{xc}^{LDA} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \mathcal{E}_{xc} [n(\vec{r})] n(\vec{r}) dr \qquad (I.37)$$

Où $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$\varepsilon_{x}[n(\vec{r})] = \varepsilon_{x}[n(\vec{r})] + \varepsilon_{c}[n(\vec{r})]$$
(I.38)

Avec $E_X^{LDA}[\rho(r)]$ d'après la fonctionnelle d'échange de Slater-Dirac [11] :

$$E_x^{LDA}[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} n(\vec{r})\right)^{1/3}$$
(I.39)

Par ailleurs, les calculs de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [12] ont permis d'obtenir des valeurs précises de $E_C^{LDA}[\rho(r)]$ qui ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [13] et par Perdew et Zunger [14].

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bandes d'énergies interdites des semiconducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. La LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquelles la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons iono-covalente ou comportant des métaux de transitions. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisée par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de r, la fonctionnelle LDA fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelle, les moments dipolaires, les modules d'élasticité et la stabilité des phases.

I.3.4.2. Approximation du gradient généralisée (GGA)

Une première étape réalisée dont l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[n(r)]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $|\nabla n(r)|$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons et on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $E_{xc}[n(r)]$ à l'énergie totale du système peut être écrite de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] dn(\vec{r})$$
(I.40)

Où $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. Par conséquent la forme la plus souvent employée est celle proposée par Perdew et Wang (PW91) [15] et la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke et Enzerhof (PBE) [16].

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA fournisse une meilleure description de l'énergie totale, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale. En revanche en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Vander Walls, liées à des corrélations de longue portée. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles.

I.3.4.3. La fonctionnelle hybride

La fonctionnelle hybride est une nouvelle génération de fonctionnelles a été récemment élaborée. Dans ces modèles, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation fait appel à la fois à des termes issus des méthodes Hartree-Fock et à d'autres issus du formalisme de la DFT (LDA ou GGA). Selon la proportion de termes HF/DFT utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise [17].

En 1993, Becke suggère de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree-Fock dans l'expression de $E_{xc}[n]$ [18]. Heyd, Scuseria et Enzerhouf [19] améliorent le terme d'échange de HF, la fonction hybride HSE est basée sur la fonction hybride d'échange et de corrélation de PBE et PBE0 développée par Ernzerhof et Adamo.

Les fonctionnelles PBE0 et HSE03 permettent un meilleur calcul des propriétés structurales, alors que HSE06 donne des résultats électroniques plus précis que ceux obtenus avec la fonctionnelle GGA-PBE couramment utilisée [20, 21] comme nous allons voir dans le troisième chapitre.

I.3.5. La méthode de pseudopetentiel

I.3.5.1. Théorème de Bloch

En 1928, Felix Bloch [1] a discuté des conséquences de la symétrie du solide sur les calculs de fonctions d'onde. Le théorème de Bloch dit que dans un solide périodique, chaque fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une onde plane exp(ik.R) et d'une fonction $u_{i,k}(r)$ ayant la périodicité du réseau de Bravais, c'est-à-dire on peut écrire :

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$$
(I.41)

avec:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R})$$
 (I.42)

k est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct. Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r})$$
(I.43)

Où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (*m* est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{G} C_{i,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$$
(I.44)

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points \mathbf{k} déterminés par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points \mathbf{k} , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point \mathbf{k} . Les états occupés à chaque point \mathbf{k} contribuent dans le calcul de la densité n(r) et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points \mathbf{k} , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers (n(r), V(r), E).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points k identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace \mathbf{k} par une fonction d'onde en un seul point \mathbf{k} . Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par

suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points **k**.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux **k** dans la zone de Brillouin.

Suite à l'insuffisance de points k, l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points \mathbf{k} .

I.3.5.2. Une base d'onde plane

Suite au théorème de *Bloch*, la fonction d'onde en chaque point **k** peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i,k+G}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec une grande énergie cinétique [22]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique *"cutoff energy"* E_{cut}.

La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul. Autres avantages des ondes planes :

- il n'y a pas de problèmes de superposition de bases puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace.
- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'ondes planes ;

Mais l'utilisation des fonctions d'ondes planes mène à quelques désavantages :

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de *Kohn-Sham* doivent être orthogonales entre elles ; induit une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup
d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode de pseudopotentiel.

I.3.5.3. L'approximation du cœur gelé

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique.

Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : **c'est l'approximation du cœur gelé [23].** Avec cette approximation, le problème de traiter les électrons de cœur est considéré comme résolue, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités sur un pied d'égalité, quel que soit le nombre d'électrons de sepèces en présence [22,23].

I.3.5.4. Méthode du pseudopotentiel

Cette méthode fut introduite par Fermi en 1939 [24] pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hellman [25] proposa que cette méthode peut être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des matériaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à "Philips et Kleinman en 1959 [11]. Elle utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur. L'effet d'orthogonalité est inclue dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudopotentiel [25].

La DFT 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'ondes 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'ondes prises comme base. Parmi elles les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [26], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [26, 27] applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples. Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [28]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [29] : les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et les orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeurs dans le temps de calcul. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) [30]. La majeure partie des propriétés physiques et chimiques d'un atome sont dues aux recouvrements des fonctions d'ondes des électrons les moins localisées, essentiellement les électrons situés dans la bande de valence. Par contre, les électrons les plus proches du noyau, appelés électrons du « cœur », extrêmement localisés, ne participent pas aux liaisons chimiques et sont faiblement perturbés par le potentiel effectif de Kohn-Sham. Ces électrons sont décrits par des fonctions d'ondes ayant de grandes variations d'amplitude, nécessitant un grand nombre d'ondes planes et donc des ressources informatiques importantes. De ce fait on va considérer que les électrons du coeur restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. L'approximation des pseudopotentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de coeur.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\psi^{ps}(r)$ (figure I.2). L'égalité $\psi^{ps}(r) = \psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudopotentiel seront lisses.

La construction d'un pseudopotentiel se fait à partir d'un atome isolé et on impose que les énergies propres obtenues avec le pseudopotentiel soient égales aux énergies atomiques réelles. Par la suite, on s'appuiera sur ces résultats pour définir les fonctions d'onde des électrons de cœur, qui ne seront plus calculées [32]. Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudopotentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres.



Figure I.2 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel [31]

I.3.6. Conclusion

La conséquence des deux théorèmes de la DFT est qu'il est possible de connaître totalement l'état d'un système électronique « simplement » en déterminant sa densité électronique et qu'il est possible de rechercher cette densité pour l'état fondamental en minimisant E[n].

La mise en œuvre de ce calcul repose sur la résolution des équations de Kohn et Sham. Ces dernières se basent sur le passage d'une description d'une fonction d'onde à N électrons (N fonctions d'onde) à celle d'un seul électron. Ceci permet d'isoler la partie échangecorrélation dans l'hamiltonien total. Ainsi, la seule approximation dans l'hamiltonien sera faite sur cette partie qui ne contribue que faiblement à l'énergie totale.

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de manière autocohérente. On donne une densité de départ qui permet de calculer le potentiel correspondant. Après résolution de l'hamiltonien obtenu, on obtient l'énergie et les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. Ces vecteurs propres permettent de recalculer une densité qui est réutilisée dans le cycle suivant, jusqu'à une convergence donnée.

Dans l'approche de Kohn-Sham de la DFT, toute la difficulté du problème à N électrons est concentrée dans la recherche d'une expression pour la fonctionnelle dite d'échange-corrélation. Pour cela, il existe plusieurs approximations qui fournissent très souvent une précision raisonnable pour un faible coût de calcul. L'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) suppose que le système est localement homogène et la densité électronique varie lentement dans l'espace. En outre, les approximations GGA (Generalized gradient approximation) améliorent cette approximation en exprimant les différents termes d'énergie non seulement en fonction de la densité mais aussi de son gradient. Enfin, les fonctionnelles hybrides donnent l'énergie la plus proche possible de l'énergie exacte du système. Ces fonctions consistent à combiner entre les méthodes de Hartree-Fock et de la DFT.

Références

[1] P. Kireev, La physique des semiconducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).

[2] C. Ngô, and H. Ngô, Les semiconducteurs de l'électron aux dispositifs, Paris, (2003).

[3] M. Born, and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).

[4] H. Alloul, Physique des électrons dans les solides: Recueil d'exercices et de problèmes. Il vol. 2: Editions Ecole Polytechnique, (2007).

[5] J. E. Demuth, H. Ibach, Chem. Phys. Lett. 60, 395, (1979)

[6] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4, McGraw-Hill, New York, (1974)

[7] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc 23, 542, (1927).

[8] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, 864, (1964)

[9] W. Kohn, and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A, 1133, (1965)

[10] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz and R. J. Needs, Rev. of Mod. Phys 75, (2003).

[11] P.M.A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres) 123, 714-733, (1929).

[12] D.M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566-569, (1980).

[13] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phy. 58, 1200-1211, (1980).

[14] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048-5079, (1981).

[15] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. Phys. Rev. B 48, 4978-4978, (1993).

[16] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, Phys. Rev. B 59, 7413, (1999).

[17] Marsman, M., et al., *Hybrid functionals applied to extended systems*. Journal of Physics: Condensed Matter, **20**(6): p. 064201, (2008).

[18] A.D. Becke. J. Chem. Phys, 98 :1372, 20, (1993).

[19] Jochen Heyda and Gustavo E. Scuseria. JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICSVOLUME 121, NUMBER 3. DOI: 10.1063/1.1760074, (2004).

[20] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, 77(18): p. 3865-3868, (1996).

[21] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, The Journal of Chemical Physics, 118, 8207-8215, (2003).

[22] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys., 64, 1045, (1992).

[23] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, 21, 2222, (1980).

[24] M.L.Cohen and J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Proprietés of Semiconductors, Berlin: Springer, (1988).

[25] N.W. Aschroft and N.D.Mermin, Solid. Stat. Physic, Ed, Holt, Benchart and Winston philadelphia, (1976).

- [26] J.C. Slater, Volume 2, Ch. 8, (1965).
- [27] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169-1177, (1940).
- [28] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846-851, (1937).
- [29] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060-3083, (1975).
- [30] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662-665, (1979).
- [31] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport 9, 115, (1989).
- [32] Emilie BRUYER, thèse doctorat, UNIVERSITE D'ARTOIS, (2012).

CHAPITRE II

Semiconducteurs et Propriétés physiques étudiés

II. Propriétés physiques des Semiconducteurs à étudier

II.1. Introduction

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

La famille des semi-conducteurs est très vaste puisqu'elle va des éléments IV (Si, Ge), aux composés III-V (AlAs, GaAs, InAs, AlSb, AlN...), II-VI (ZnTe, CdTe, ZnSe, CdSe, ZnS, ZnO...), I-VII (CuCl) et même II-IV-V₂ (tel ZnSiP₂) ou encore I-III-VI₂ (telle que AgGaS₂). Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux pour la création d'un grand nombre de composés chimiques différents avec de nouvelles structures et des propriétés physico-chimiques très variées qui répondent aux exigences de la technologie.

Des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semiconducteurs, pour réaliser plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologistes a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

Parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI, les composants semiconducteurs à bande interdite indirecte étudiés dans ce manuscrit $A^{II}B^{VI}$ (A=Be, Mg et B=S, Se, Te) sont importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques tels que les diodes laser émettant de la lumière visible et de la région bleue à la région proche de l'ultraviolette [1, 2], mais, ce sont des très mauvais émetteurs de lumière. En revanche, les alliages ternaires chalcogénures de la formule chimique ABQ₂ (A = Li, Na, K, Rb; B = Al, Ga, In ; Q = S, Se, Te), qui sont définis, généralement, comme des semi-conducteurs à bande interdite directe avec un gap variant entre 0,9 eV et 4 eV [1], sont des très bons émetteurs de lumière. C'est la raison pour laquelle ces matériaux semiconducteurs à gap direct ont montré un large éventail d'application dans différents dispositifs optoélectronique notamment les convertisseurs d'énergie solaire des diodes électroluminescentes et des diodes laser.

II.2. Structure cristalline des alliages semiconducteurs étudiés

II.2.1. Semi-conducteurs II-VI de type AX (A = Be, Mg, X = S, Se, Te)

Au cours des dernières décennies de dernier siècle, les semi-conducteurs II-VI de type AX (A = Be, Mg, Ca, Ba, X = O, S, Se, Te), généralement connus sous le nom de chalcogénures alcalinoterreux, ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux, de leurs utilité technologique des dispositifs optoélectroniques. Dans des conditions normales, les chalcogénures alcalinoterreux forment un système ionique, cristallisé dans une structure NaCl (B1) avec 6 liaisons de paires atomiques. Les seules exceptions sont les chalcogénures de béryllium BeX (X = S, Se, Te) et MgTe, qui se cristallisent, dans des conditions ambiantes, sous la phase de zinc blende (B3) [3]. Les Chalcogénures du Béryllium et du Magnésium BeX et MgX (S, Se et Te) sont de la famille des semi-conducteurs II-VI et possédant une partie ionique non négligeable qui provient de la différence de nature entre l'élément VI, très électronégatif (anion), et l'élément II (cation) [4]. La liaison II-VI est donc iono-covalente au contraire de la IV-IV (Si, Ge), qui elle est purement covalente. C'est cette ionicité qui va conférer aux II-VI leurs bonnes propriétés remarquables (large bande interdite, fortes interactions coulombiennes) comme les moins bonnes (faible rigidité) [5].

Des récentes expériences effectuent état d'une transition de premier ordre entre la phase zinc blende (B3) et de NiAs (B8) pour les alliages BeSe et BeTe sous la pression 56 ± 5 GPa et 35 ± 5 GPa [3] respectivement. Suite aux expériences [6], il a été prouvé que BeS se transforme de la phase B3 à B8 sous une pression de 51 GPa. Pour les Chalcogéneures de Magnésium, la transition de MgSe et MgTe de la phase B1vers NiAs (B8) sous la pression 170 GPa et 69.6 GPa [7] respectivement, alors qu'il est 33.7 GPa [8] pour MgS.

On voit sur la Figure II.1 que la maille blende de nos Chalcogénures du Béryllium se décompose en deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, décalés d'un quart de la grande diagonale du cube, l'un étant occupé par l'anion (S, Se ou Te), l'autre par le cation (Be).



Figure II.1 : Maille blende (ZnO), à gauche et primitive, à droite.

Les composés binaires MgS, MgSe et MgTe se cristallisent dans la structure NaCl (appelée rocksalte où halite) (Figure II.2). La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, observent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl [9]. Dans cette structure (MgS), les atomes de soufres constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de Magnésium occupent les milieux des arêtes avec aussi un atome au centre du cube. Cette structure est donnée par le groupe d'espace Fm-3m [10].



Figure II.2 : Maille conventionnelle et primitive de la phase B1 (rocksalte).

II.2.2. Alliages semi-conducteurs de structure en couches AInQ₂ (A= K, Rb et Q=S, Se, Te)

Les expériences de la diffraction des Rayons X par les cristaux KInQ₂ et RbInQ₂ (Q=S, Se, Te) et qui sont réalisées par : Lowe et al en 1990 [11], de Fu Qiang Huang en 2005 [12] et récemment par Persson en 2014 [13] ont montré que ces cristaux sont des matériaux en couches (layered materials) se cristallisant dans la structure monoclinique du groupe d'espace C2/c (No.15). Les deux composés ternaires KInQ₂ et RbInQ₂ (Q=S, Se) sont isostructuraux avec la phase connue du composé TlGaSe₂ [12, 14] cristallisent avec 16 groupement formulaires (molécules) alors que KInTe₂ et RbInTe₂ sont isostructuraux avec le système cristallin T1^IT1^{III}Se₂ [14] se cristallisent avec 4 groupement formulaires [15].

La figure II.3 montre la structure cristalline constituée des couches InQ_2 bidimensionnelles perpendiculaires à la direction [001]. Alors, le réseau de ces composés est constitué des couches bidimensionnelles strictement périodiques disposées parallèlement au plan (001). Les mailles des cristaux KInQ₂ et RbInQ₂, où Q est un atome S ou Se, sont considérées comme des couches bidimensionnelles strictement périodiques InQ_2 séparées par des cations K⁺ où Rb⁺, chaque couche suivante est mise en rotation selon un angle droit par rapport à la précédente. Une liaison entre-couche (interlayer bonding) est formée entre les atomes K, Rb et Q, alors que celle entre les atomes In et Q est une liaison intracouche (intralayer bonding).



Figure II.3: Représentation schématique de $1 \times 2 \times 1$ de la maille élémentaire de la structure monoclinique en couches des cristaux : a- KInQ₂, RbInQ₂ (Q = S, Se) b- KInTe₂, RbInTe₂.

La projection de la structure cristalline des composés KInQ₂, RbInQ₂ (Q=S, Se) dans les plans ac et ab de la maille élémentaire de nos composés avec la structure isostructurale de Réf. [16] sont présentées sur la figure II.4. L'unité structurelle fondamentale d'une couche parallèle au plan (ac) est le polyèdre In₄Q₁₀ représentant une combinaison de quatre tétraèdres élémentaires InQ₄ reliés entre eux par des atomes Q pour former les couches. Les cations K⁺ où Rb⁺ qui sont situés dans des vides prismatiques trigonaux résultant de la combinaison des polyèdres In₄Q₁₀ en une couche [16].

La figure II.3, montre que la structure cristalline des composés $KInTe_2$ et $RbInTe_2$ constituée des couches InQ_2 bidimensionnelles perpendiculaires à la direction [001] séparés par des cations K^+ et Rb^+ respectivement.

KInTe₂ qui est isostructurale avec la structure T1^LT1^{III}Se₂ et même avec le composé TlSe [14]. Les atomes de Thallium Tl occupent deux positions cristallographiques différentes dans la structure cristalline, il est considéré que le nombre d'oxydation de l'atome Tl^{I} égale à +1 et pour Tl^{III} égale +3 respectivement.

Comme représenté sur la figureII.5 a, les atomes K et Rb (Tl^I) sont disposés dans les centres de cubes, qui sont légèrement déformés et tordus par un très petit angle, avec des atomes de Tellure aux sommets. Alors, les atomes In (Tl^{III}) sont disposés aux centres des chaînes tétraédriques formées avec des atomes de Tellure.



Figure II.4: Projection de la structure cristalline de a-AIn Q_2 (A = k, Rb and Q = S, Se), isostructurales avec b-TlGa Q_2 (Q = S, Se) et TlIn S_2 [16] dans les plans ac et ab.



Figure II.5: Les structures cristallines de, a- $KInTe_2$ et $RbInTe_2$ isostructurales avec b- TlSe $(Tl^{I}Tl^{III}Se_2)$ [14].

II.3. Propriétés physiques des matériaux étudiés

II.3.1. Propriétés électroniques

Etant donné que la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1eV, excepté pour les chalcogénures de mercure. Tandis que ces semi-conducteurs à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région du spectre visible [17].

La structure en couche dans nos composés est plutôt de structure anisotrope et ceci donne lieu à une grande anisotropie pour pratiquement n'importe quelle propriété. L'origine de cette anisotropie due au réseau de cristaux (AInQ₂ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te)) qui sont considérées comme des couches bidimensionnelles strictement périodiques. La conductivité dont la direction perpendiculaire aux plans des couches est inférieure à celles dans parallèles d'un facteur de 10^2 [18]. La mesure de la résistivité des monocristaux en couches (de NbSe₂) a montré une forte anisotropie, $\rho \parallel / \rho \perp$ (par rapport à la direction de la couche) qui est environ 30 à température ambiante [19].

II.3.1.1. Concept de bandes d'énergie

Dans un atome isolé, les électrons ne peuvent se trouver que dans certains états possibles caractérisés par des paramètres quantiques correspondant à des niveaux énergétiques discrets. Quand des atomes identiques se rapprochent pour former un solide, l'interaction qui apparaît entre les électrons des atomes du cristal démultiplie chaque niveau discret en un ensemble d'états infiniment proches: Une bande d'énergie électronique dans un cristal résulte donc de l'hybridation des niveaux individuels des atomes qui composent le cristal. Les énergies possibles pour un électron dans un solide forment ce qu'on appelle des bandes permises séparées par des bandes interdites. Les orbitales liantes forment la bande de valence (la dernière pleine) et les anti-liantes forment celle de conduction (initialement vide), séparées par une bande interdite (gap) de largeur Eg (figure II.6).



Figure II.6 : Dédoublement et peuplement électronique des niveaux d'énergie entre 2 atomes couplés (au centre).

La figure II.7 représente les valeurs du gap en fonction de paramètre du réseau pour quelques exemples de semi-conducteurs binaires.



Figure II.7 : Valeurs de la bande interdite (gap) en fonction de paramètre du réseau pour quelques semi-conducteurs de structure cubique. (Figure extraite de la référence [17])

II.3.1.2. Lignes et points de haute symétrie dans la Première zone de Brillouin

La zone de Brillouin est très nécessaire pour décrire les propriétés physiques d'un cristal. L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone [20]. Cette théorie permet de préciser la distribution des niveaux d'énergie et la maille primitive de Weigner Seitz (dans le réseau de Bravais) qui représente la première zone de Brillouin (dans l'espace réciproque) [21].

Pour la structure zinc blende de BeS, BeSe, BeTe ainsi les alliages ternaires BeS_xSe_{1-x} , la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure II.8), 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 avec :

Δ : représente la direction <010>. Elle relie le centre Γ au point X.

 Σ : c'est la ligne qui relie le centre Γ au point K.

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

Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie (Γ , K, X, L, W) et ils jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [22]. L'étude des propriétés des composés à base de Magnésium MgS, MgSe et MgTe se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure rocksalte. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (figure II.8). Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de haute symétrie :

Γ : Le centre de la première zone de Brillouin est le point Γ où $K_{\Gamma}(0, 0, 0)$

K : Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes kx, ky ou kz avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

 $X(K_x=2\pi/a(\pm 1, 0, 0), K_y=2\pi/a(0, \pm 1, 0), K_z=2\pi/a(0, 0, \pm 1))$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont : $K_L = 2\pi/a(1, 1, 1)$.

W : ce point de coordonnées $K_W = 2\pi/a$ (0, 1/2, 1).se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.



Figure II.8: Première zone de Brillouin de la maille cfc de la structure zinc blende et Rock-Salt avec la représentation des points et lignes de hautes symétrie.

La première zone de Brillouin de la structure monoclinique des matériaux en couches (KInS₂ à gauche et KInTe₂ à droite) avec la représentation des points et lignes de haute symétrie est montrée sur la figure II.9. avec $\Gamma(0,0,0)$, F(0,1/2,0), Q(0,1/2,1/2) et Z (0,0,1/2) est le schéma dans la première zone de Brillouin utilisé pour les alliages monocliniques KInS2, KInTe2 et RbInTe2. Ainsi L (1/2,0,1/2), M (1/2, 1/2,1/2), A (1/2,0,0), $\Gamma(0,0,0)$, Z (0, 1/2,1/2) et V (0,0,1/2) est celle respecté pour le composé RbInS₂ comme nous les représentons sur les figures de la structure des bandes dans le chapitre de résultats et discussions.



Figure II.9: Première zone de Brillouin de la structure monoclinique des matériaux en couches : KInS₂ à gauche et, KInTe₂ et RbInTe₂ à droite.

II.3.1.3 Transitions inter bandes

L'interaction d'un électron avec un photon se fait comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons. Les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons [23]. Dans le cas d'un semiconducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon:

• Les transitions directes ou verticales

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{K} que le maximum de la bande de valence (figure II.10.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{K} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs KInQ₂ et RbInQ₂.

• Les transitions indirectes

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

Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon (voir figure II.10.b), un phonon. L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à Eg (0,01 à 0,03 eV).

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



Figure II.10 : les transitions optiques directes (a) et indirectes (b).

II.3.3.4. Densité des états électroniques DOS et PDOS

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [24].

Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'états totale DOS (Density of States) ou partial PDOS (Partial Density of States), par exemple : l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport et la photoémission et par conséquent la connaissance de la nature de liaison....

La densité d'états électroniques, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g, ρ , n ou N. Plus précisément, on définit la densité d'états N(E) est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et E + dE par unité de volume du solide, ou plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudie c.-à-d. l'intégrale de la fonction (N(E)) du spectre sur la première zone de Brillouin, à partir de plus petit niveau jusqu'à le niveau de Fermi. Donc elle nous donne tout le nombre d'électrons dans la cellule primitive. En outre, la DOS est souvent utilisée pour mieux comprendre la structure des bandes d'énergie et les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous l'effet d'une contrainte externe [25].

Les analyses de PDOS de caractère de s, de p ou de d montrent une description qualitative sur la nature de l'hybridation des niveaux d'électrons dans le système et sur l'origine des caractéristiques principales dans les spectres optiques, etc... [25].

Les calculs de PDOS pour les alliages en couches $AInQ_2$ (A= K, Rb et Q= S, Se, Te) sont basés sur l'analyse de population de Mulliken [24], permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée.

D'autre part, le calcul de la répartition des densités d'états électroniques totales (DOS) permet de déterminer le nombre d'états électroniques par unité formulaire [26]. La projection de ces DOS sur les orbitales atomiques permet d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique aux liaisons du solide. La structure de bandes permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie de la structure. Enfin, la circulation des charges à travers le solide peut être visualisée à l'aide du calcul de la densité de charge électronique ; ses représentations permettent d'avoir une meilleure connaissance de la répartition des électrons dans tout le système et de connaître la nature des liaisons qui constituent le cristal étudié. Par exemple, la délocalisation d'une partie du nuage électronique

vers l'espace entre deux atomes est le cas caractéristique d'une liaison covalente. Au contraire, une répartition sphérique des électrons autour de chaque atome indique que la liaison est purement ionique [26].

II.3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur peuvent être définies comme une propriété qui implique l'interaction entre le rayonnement électromagnétique ou la lumière et le semi-conducteur, y compris l'absorption, diffraction, la polarisation, la réflexion, la réfraction et la diffusion. Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intégralement liées à la nature particulière de leurs structures de bandes électroniques. Leurs structures de bandes électroniques sont à leurs tours liés au type de structure cristallographique (la symétrie des groupes spatiaux), les atomes particuliers, ainsi que leur liaison.

Les phénomènes optiques (diffusion, émission et absorption), sont liés à la réponse du composé absorbeur lorsqu'il est soumis à un rayonnement électromagnétique. Il nous faut donc étudier la réponse d'un milieu diélectrique à un champ électromagnétique sinusoïdal et plus précisément au champ électrique de cette onde.

II.3.2.1. Constante diélectrique et polarisation

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, dont les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés ce qui induit un moment dipolaire \vec{P} [27]. La polarisation macroscopique dans un solide en un point r, $\vec{P}(r)$ est définie comme étant la densité de moment dipolaire d'un volume unitaire $\vec{P}(r) = \frac{\vec{P}}{V}$, où V est un volume unitaire centré en r et V très petit par apport à l'échelle de variation du moment \vec{P} .

Dans un diélectrique homogène et non magnétique, \vec{P} varie linéairement avec le champ électrique \vec{E} , la permittivité du vide ε_0 et la susceptibilité électrique χ qui représente la capacité du diélectrique à être polarisé par un faible champ électrique.

L'induction électrique \vec{D} est exprimée par une relation linéaire de \vec{P} et \vec{E} suivante

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \tag{II.1}$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$$
(II.2)

où ε_r est la permittivité électrique relative (constante diélectrique) qui relie le champ total au sein du solide, champ extérieur appliqué et la polarisation [28].

II.3.2.2. Constante diélectrique et indice de réfraction

Le constante diélectrique ε (ω) est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique [29, 30], de la forme: ε (ω) = $\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Il y a deux types de transitions qui contribuent dans $\varepsilon_1(\omega)$, l'une est intrabande plus importante pour les métaux et l'autre interbande, directe ou indirecte. Cette dernière qui nécessite la participation de phonon, est souvent négligée. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être calculé comme étant la somme de toutes les transitions directes entre les états électroniques occupés et non occupés.

Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique peuvent être calculés à l'aide du nombre de transition par unité de temps et de volume induit par une radiation (de champ électrique) de pulsation ω [30] qui est donné par:

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc}\right)^2 \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \left\langle \varphi_{fk} \middle| e.p \middle| \varphi_{ik} \right\rangle \right|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega)$$
(II.3)

BZ représente la première zone de Brillouin et i et f caractérisent les états initiaux et finaux. **e** est l'opérateur de polarisation et le terme $\langle \varphi_{fk} | \boldsymbol{e}. \boldsymbol{p} | \varphi_{ik} \rangle$, indique les composantes de la matrice du moment dipolaire.

Ce nombre de transition est peut être relié directement par le coefficient d'absorption α et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar \omega W(\omega)}{u(c/n)}$$
(II.4)

De plus on a $u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2}$ et $\alpha = \frac{\omega \varepsilon_2}{nc}$

u : la densité d'énergie du flux et c/n est la vitesse de la radiation dans le matériau.

Pour le calcul, on substitut u et α dans l'équation (II.4), on obtient alors la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe [31]:

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{4\pi^{2}e^{2}}{m^{2}\omega^{2}} \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^{3}} \left| \left\langle \varphi_{fk} \middle| e.p \middle| \varphi_{ik} \right\rangle \right|^{2} \delta(E_{f}(\omega) - E_{i}(\omega) - \hbar\omega)$$
(II.5)

L'utilisation de la relation de dispersion de Kramers-Kronig permet d'exprimer la partie réelle par la forme [32] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \omega' \varepsilon_2(\omega') \frac{1}{{\omega'}^2 - \omega^2} d\omega'$$
(II.6)

On substitue l'expression de $\varepsilon_2(\omega)$ de l'équation (II.5) dans l'équation (II.6), on obtient :

$$\varepsilon_{1}(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^{2}}{m^{2}} \sum_{\nu,c} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^{3}} \frac{\left| \left\langle \varphi_{fk} | e.p | \varphi_{ik} \right\rangle \right|^{2}}{\left[E_{c}(k) - E_{\nu}(k) \right] / \hbar} \frac{1}{\left[E_{c}(k) - E_{\nu}(k) \right]^{2} / \hbar^{2} - \omega^{2}}$$
(II.7)

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est une grandeur utilisée pour décrire le milieu et liée à la constante diélectrique ε par la relation $\varepsilon = n^2$. D'autre part, il est possible de lier l'indice de réfraction et d'extinction $k(\omega)$ par les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectriques par les formules suivantes :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} + \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$
(II.8)

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$
(II.9)

D'une manière empirique, l'indice de réfraction n sera relié à l'énergie du gap de la structure de bande du matériau. Plusieurs modèles empiriques reliant n à l'énergie du gap Eg ont été établis où nous allons présenter quelques exemples dans le troisième chapitre. Cependant, dans ces relations l'indice de réfraction est indépendant de la température et de l'énergie du photon incident.

II.3.2.3. La réflexion des ondes planes

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes électroniques. Si une onde plane se propage entre deux milieux avec des constants diélectriques différents, elle sera divisée en deux: une onde réfléchie et une onde réfractée.

Pour une onde électromagnétique de l'angle d'incidence φ se propage du vide sur les limites du milieu d'indice de réfraction complexe N donnée par :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \tag{II.10}$$

 $n(\omega)$: étant d'indice de réfraction réelle.

 $k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Les conditions aux limites mènent à la formule de Fresnel [33]:

$$r_n = \frac{\cos\phi - (N^2 - \sin\phi^2)^{1/2}}{\cos\phi + (N^2 - \sin\phi^2)^{1/2}}$$
(II.11)

$$r_{p} = \frac{N^{2} \cos\phi - (N^{2} - \sin\phi^{2})^{1/2}}{N^{2} \cos\phi + (N^{2} - \sin\phi^{2})^{1/2}}$$
(II.12)

Les quantités r_n et r_p sont les amplitudes des coefficients de réflexion pour les composantes normale et parallèle de l'onde incidente, respectivement.

Les intensités des coefficients de réflexion R_n et R_p sont souvent appelés, coefficients de réflexion détermines par le rapport entre l'onde incidente et celle réfléchie alors:

 $R_n = |r_n|^2$ et $R_p = |r_p|^2$ pour une indice normale ($\emptyset = 0$) les équations (II.11) et (II.12) mènent au résultat suivant:

$$R_n = R_p = R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2}$$
(II.13)

Pour K=0, et n est réel, le coefficient de réflexion devient [34]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1}\right)^2$$
(II.14)

II.3.3. Propriétés élastiques et mécaniques

II.3.3.1. Introduction

Dans la limite des contraintes suffisamment faibles, ces déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées lorsqu'en supprimant les contraintes responsables de ces déformations, le matériau donc retrouve sa forme initiale. Notons que l'intérêt de telle étude est de déterminer les propriétés élastiques du cristal afin de prévoir sa propriété physique : fragile ou rigide.

De nos jours, il est possible de calculer l'élasticité en utilisant les calculs ab initio, ces techniques sont très puissant non seulement de prédire des modules d'élasticités en bon accord avec des mesures expérimentales, mais, ils donnent des prédictions dans des conditions extrêmes qui ne sont pas facilement accessible à réaliser par l'expérience [35]. L'étude des constantes élastiques nous permet d'avoir des informations importantes sur les propriétés dynamiques et mécaniques des matériaux, comme, la stabilité des phases et la nature des forces entre les atomes de proche voisin. La plupart des calculs ab initio permettant d'obtenir des constantes élastiques directement et plus exacte ont employé les méthodes de la contrainte finie dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [36, 37].

II.3.3.2. Constantes élastiques et conditions de stabilités

R. Hook a été le premier à étudier expérimentalement les lois principales du comportement des matériaux dans le domaine élastique: il a établi qu'en traction d'un corps isotrope (pour un corps isotrope toute les directions sont identiques), lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, cela implique que le tenseur des déformations peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke) qui s'écrit de la forme [38] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$$
(II.15)

Où : C_{ijkl} c'est un tenseur de rang 4, appelé tenseur des constantes élastiques, et : i, j, k et l varient de 1 à 3. Selon la notion de Voigt : $C_{ijkl} \rightarrow C_{IJ}Avec \ ij \rightarrow I \ et \ kl \rightarrow J$ par exemple $C_{1312} \rightarrow C_{56} \ car \ 13 \rightarrow 5 \ et \ 12 \rightarrow 6$

On peut alors écrire sous forme matricielle, avec $\delta_i = C_{ij}\varepsilon_j$:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{55} & C_{56} \\ C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

Ou δ_i désigne la contrainte et ε_i est la déformation et C_{ij} le tenseur d'élasticité.

Dans la limite des contraintes suffisamment faibles, ces déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées. Les coefficients de proportionnalité déterminent les constantes élastiques de ces cristaux qui forment une matrice symétrique $6 \times$ 6, avec 21 composantes indépendantes pour les cristaux de symétrie triclinique. Ainsi, un cristal avec une structure monoclinique (cas des composées $KInQ_2$, $RbInQ_2$) possède 13 éléments de symétrie différents C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{23} , C_{25} , C_{35} et C_{46} :

et pour une structure de symétrie cubique (cas de nos composés binaires BeX et MgX), le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante :

La connaissance des constantes élastiques donne des informations sur les forces liant les atomes constituant un matériau et permet ainsi de comprendre la nature des liaisons chimiques dans l'état solide. Le comportement élastique d'un système cristallin est lié essentiellement à sa stabilité mécanique. La stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par les deux chercheurs Born et Huang [39], qui ont montré qu'il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie interne d'un cristal comme positive pour des petites déformations. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born).

Pour les composants en système cubique (BeX, MgX où X : S, Se, Te), les critères de stabilité mécanique de Born sont donnés par :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12} et (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$
 (II.16)

D'autre part, les conditions de stabilité mécaniques de Born des structures cristallines de symétrie monoclinique (cas des composés KInQ₂, RbInQ₂) doivent obéir aux critères suivants [40] :

1)
$$C_{ij} >0$$
, (1=J:1,, 6)
2) $[C_{11}+C_{22}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})] >0$
3) $(C_{33}C_{55}-C_{35}^2) >0$, $(C_{44}C_{66}-C_{46}^2) >0$, $(C_{22}+C_{33}-2C_{23}) >0$

 \sim

1) C > 0 C > 1

 $4) \left[\mathcal{C}_{22} \left(\mathcal{C}_{33} \mathcal{C}_{55} {-} \mathcal{C}_{35}^2 \right) {+} 2 \mathcal{C}_{23} \mathcal{C}_{25} \mathcal{C}_{35} {-} \mathcal{C}_{23}^2 \mathcal{C}_{55} {-} \mathcal{C}_{25}^2 \mathcal{C}_{33} \right] {>} 0 \\$

5)
$$\{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^{2}(C_{22}C_{33} - C_{23}^{2}) + C_{25}^{2}(C_{11}C_{33} - C_{13}^{2}) + C_{35}^{2}(C_{11}C_{22} - C_{12}^{2})] + C_{55}g\} > 0$$

$$(g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^{2} - C_{22}C_{13}^{2} - C_{33}C_{12}^{2} + 2C_{12}C_{13}C_{23}).$$

II.3.3.3. Constantes élastiques et propriétés mécaniques

Les propriétés élastiques des matériaux sous pression permettent de mieux comprendre certaines connaissances physiques comprenant les forces interatomiques, les caractéristiques mécaniques, les transitions de phase etc. Cependant, les mesures des propriétés élastiques sous pression sont généralement très difficiles et le manque de données expérimentales peut être compensé par des méthodes de calcul [41]. Généralement, les modules d'élasticité isotropes sont inaccessibles par des calculs ab-initio direct. Donc, le seul moyen pour établir ces paramètres est de calculer d'abord les constantes élastiques monocristallines C_{ij} puis transformer ces données à des quantités macroscopiques en utilisant des méthodes basées sur la mécanique statistique. Les méthodes le plus souvent utilisées pour calculer les modules d'élasticité isotropes à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [42], la méthode de Reuss [43] et la méthode de Hill [44].

Via la connaissance des constantes élastiques à l'équilibre, on peut facilement, prédire plusieurs paramètres mécaniques (module de rigidité, module de Young, coefficient de poisson, etc...), et d'autres paramètres qui dépendent de ces constantes, telles que les vitesses de propagation des ondes élastiques, la température de Debye, la stabilité mécanique, etc. Ces derniers peuvent être exprimés comme une combinaison linéaire des constantes élastiques dépend de système étudier comme nous présentant dans les deux derniers chapitres.

L'une des caractéristiques d'un corps, définissant la variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée est le module de compressibilité ($\beta = -VdP/dV$) Où : V est le volume du corps à une pression appliquée. Le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. Notons que B est très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faible pour les solides usuels [45]. La compressibilité B est définie par B=1/ β , plus B augmente plus le matériau est moins compressible. Par ailleurs, le module de cisaillement (G) définit la résistance au changement de forme causée par une force de cisaillement.

Le module d'Young (E) est la résistance aux tensions uniaxiales et donne le degré de rigidité, c'est-à-dire, plus la valeur de E est élevée, plus le matériau est rigide. Le coefficient de Poisson (v) est le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale dans la direction de chargement élastique, il fournit des connaissances détaillées sur le comportement de la force de liaison dans les solides (v = 0,25 et v = 0,5 sont respectivement la limite inférieure et la limite supérieure de ces valeurs). En pratique, il est très proche de 0,25 pour les matériaux ayant des liaisons ioniques, alors que v pour les matériaux ayant des liaisons covalentes est faible (v = 0,1). De plus, Frantsevich et al [46] ont relié le comportement soit ductilité ou fragilité à la valeur de coefficient de Poisson v en constatant que : pour les matériaux fragiles v < 1/3 et il est considéré ductile ailleurs.

La température de Debye $(\theta_D \text{ où } T_D)$ est un paramètre fondamental important étroitement lié aux beaucoup de propriétés physiques telles que: la chaleur spécifique, les constantes élastiques, la température de fusion, etc....

À basse température, l'excitation vibratoire résulte seulement des modes acoustiques, et par conséquent, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique que celle déterminée à partir des mesures de la chaleur spécifique.

Puisque la ductilité et la fragilité jouent un rôle clé lors de la fabrication des matériaux Il est également très important d'évalué la nature ductile (fragile) de nous matériaux sous pression. Habituellement, les matériaux fragiles ne sont pas déformables ou moins déformables devant la rupture. À ce stade, le rapport de Pugh [47] est une limite déterminant le comportement ductile (fragile) et a un usage commun dans la littérature. Si le rapport B/G est d'environ 1,75 et plus, le matériau est ductile, sinon le matériau devient fragile.

Références

[1] A. Reshak and W. Khan, "The density functional study of electronic structure, electronic charge density, linear and nonlinear optical properties of single crystal alpha-LiAlTe₂," Journal of Alloys and Compounds, vol. 592, pp. 92-99, (2014).

[2] Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka Appl. Surf. Sci., 66, p. 515, (1992).

[3] 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, 792, (1996).

- [4] J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. 42, 317, (1970).
- [5] BOUTA"IBA Farouk. Thèse doctorat. Université Mohamed Boudiaf d'Oran, (2015).
- [6] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14: 556, (1976).
- [7] D. Varshney et al, Journal of physics and chemistry of solids 69, 60, (2008).

[8] G. Kalpana, B. Palanivel, R. M. Thomas and M. Rajagopalan, Physica B222, 223 (1996).

[9] F. Benmakhlouf doctorat d'état Département de Physique université mentouri constantine (2006).

[10] M. Leszczynski, common crystal structure the group III nitrides, Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors (1998).

[11] C. K. Lowe-Ma, D. O. Kipp, T. A. Vanderah, On the Crystal Structure of $KInS_2 - I$, Chemistry Division, Research Department. Naval Weapons Center, China Lake, CA 93555 Journal of Solid State Chemistry (1990).

[12] Fu Qiang Huanga, Bin Denga, Donald E. Ellisb, James A. Ibersa, Journal of Solid State Chemistry 178, 2128–2132, (2005).

[13]Kristin Persson, LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States) (2014).

[14] Z. Kish Zoltan, Ph.D. DOI: 10.13140/2.1.3086.2729 Formation, Crystallographic Classification and Properties of Compounds in AI - BIII – CVI Systems (2007).

[15] E. R. Franke and H. Schafer, "Strukturchemie ternar;r Telluride der A1kali- und Erda1kalimetalle mit den Elementen der 3 Hauptgruppe," Z. Naturforsch., 27, No. 11, 1308, (1972).

[16] N.M. Gasanly.. In^ouence of Isomorphic Atom Substitution on Lattice Anisotropy of Thallium Dichalcogenide Layered Mixed Crystals ACTA PHYSICA POLONICA A. PACS numbers: 61.10.Nz, 61.66.Dk, 61.50.Ks, Vol. 110, (2006).

[17] L. Bellaiche, S.-H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 54, 17568, (1996).

[18] J. Vandenberg-Voorhoeve, "Structural and Magnetic Properties of Layered Chalcogenides of the Transition Elements," in Optical and Electrical Properties, ed: Springer, pp. 423-457, (1976).

[19] J. Edwards and R. Frindt, "Anisotropy in the resistivity of NbSe2," Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 32, pp. 2217-2221, (1971).

[20] V. Fock, Z. phys. 61, 126; 62, 795 (12927), (1930).

[21] Slater, J. C., Rev. 35, 210, (1930).

[22] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal, 467, (1991).

[23] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod Paris (1983).

[24] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833-1846, (1955).

[25] M. Segall, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, K. Refson, M. Payne, CASTEP version 3.2 Ab Initio Total Energy Program (2004).

[26] Emilie BRUYER, thèse doctorat, UNIVERSITE D'ARTOIS (2012).

[27] Fabrice Goubin. Thèse doctorat. Université de Nantes. (France), (2003).

[28] C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of light by small particles, Wiley-Interscience, New-York (1983).

[29] N. W. Ashcroft, D. Mermin, Solid state physics, International Edition ed., Saunders College, Philadelphie (1976).

[30] M. Brousseau, Physique du solide, Masson, Paris (1992).

[31] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique quantique II, Hermann Collection Enseignement des Sciences, Paris (1980).

[32] F. Bassani, G. Pastori Parravicini, R. A. Ballinger, Electronic states and optical transitions in solids, Vol. 8, Pergamon Press (1975).

[33]F. Mezrag, mémoire de magister, université de M'Sila, (Algérie), (2003).

[34] F. Abelés, optical Properties of Solids, North-Holland, Pblishing Company (1972).

[35] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, and R. E. Cohen, Nature London 413, 57, (2001).

[36] S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso and R. Giannozzi, Rev. Mod. Phys.73 515, (2001).

[37] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 71, 035117, (2005).

[38] Daniel Royer, Ondes élastiques dans les solides, Masson (1996).

[39] M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon," ed: Oxford (1956).

[40] A. Guechi, A. Merabet, M. Chegaar, A. Bouhemadou, and N. Guechi, "Pressure effect on the structural, elastic, electronic and optical properties of the Zintl phase KAsSn, first principles study," Journal of Alloys and Compounds, vol. 623, pp. 219-228, (2015).

[41] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, and Y. X. Dong, Chinese. Phys. B. 19(7), 076201, (2010).[42] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928)," There is no corresponding record for this reference (1908).

[43] A. Reuss, "Berechnung der Fliessgrenze von Mischkristallen auf Grand der Plastizitatsbedingung fun Einkristalle," Z. Ang. Math. Mech, vol. 9, pp. 49-58, (1929).

[44] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," Proceedings of the Physical Society. Section A, vol. 65, p. 349, (1952).

[45] P. Kiréev, La physique des semi-conducteurs, Editions Mir-Moscou (1975)

[46] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, Naukova Dumka, Kiev (1983).

[47] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823, (1954).

CHAPITRE III

Propriétés physiques des alliages binaires A^{II}X^{VI} et ternaire BeS_xSe_{1-x}

III.1. Propriétés physiques des alliages binaires à base de Béryllium BeX et de Magnésium MgX (X= S, Se, Te)

III.1.1. Introduction

Les propriétés physiques des semiconducteurs à base de Béryllium (BeS, BeSe, BeTe) et à base de Magnésium (MgS, MgSe et MgTe) ont été étudiées pour comprendre leurs efficacités dans les applications technologiques des composants optoélectroniques à large bande interdite et pour comparer leurs propriétés avec celles des autres semiconducteurs de type II-VI.

Les semiconducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semiconducteurs des groupes 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 semiconducteurs du groupe IV aux semiconducteurs du groupe II-VI. Tandis que les semiconducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diodes lasers opérant dans la région visible du spectre, ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [1], et ils sont particulièrement intéressants pour leurs applications dans le domaine des températures élevées, et pour la réalisation de composants en optoélectronique [2].

On sait que la pression conduit à la diminution du paramètre de maille, et par conséquent aux changements dans les distances interatomiques. Ces changements conduisent à une variation dans les distributions de charges et des liaisons covalentes, et par conséquent agissent sur tous les paramètres importants, tel que l'énergie du gap, ce qui entraîne une influence sur le type de transition électronique. Donc, il est nécessaire d'étudier la variation des propriétés de ces matériaux sous l'effet de la pression hydrostatique.

III.1.2. Méthodes de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) combinée avec la méthode de pseudopotentiel implémenté dans le code ABINIT. Le code ABINIT (URL http: //www.abinit.org) est un logiciel de chimie quantique, fondé sur la méthode (DFT), développé par Xavier Gonze, Jean-Michel Beuken de l'unité Physico - Chimie, et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain, en Belgique,

et d'autres contributeurs (l'Université de Liège, le Commissariat à l'Energie Atomique, Mitsubishi Chemical Corp, l'Ecole Polytechnique Palaiseau, etc) [3].

Dans notre calcul, on a utilisé la forme du pseudopotentiel proposée par Trouiller Martins [4], qui donne des pseudopotentiels à conservation de norme très transférable. La forme proposée par Teter et Pade [5] est utilisé pour le traitement du terme de l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). Cette forme reproduit celle de Perdew et Wang [6] qui reproduit à son tour celle de Ceperley Alder [7]. Dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé, on a utilisé l'énergie d'échange et de corrélation proposée par Perdew *et al.* [8]. Les intégrations dans le réseau réciproque ont été faites en utilisant la méthode de génération des points *k* de Monkhorst et Pack [9].

Avant d'entamer au calcul de différentes propriétés physiques, on doit commencer par des tests de convergence sur deux paramètres essentiels : le premier c'est l'énergie critique "Cut-off Energy" E_{cut} , ce paramètre fixe la taille de la base d'onde plane utilisée dans le calcul; de ce fait, il est important de faire un bon choix de ce paramètre. Le deuxième test se fait sur le nombre de points k prises en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin. Après avoir déterminé E_{cut} (80 Hartree pour les composés BeX et 100 Hartree pour les composés MgX) et le nombre de points k (nkpt 8×8×8 pour les BeX et 10×10×10 pour les MgX) qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, on les utilise ensuite pour calculer l'énergie totale pour différentes constantes de réseau.

Les énergies étaient calculées pour différentes valeurs du paramètre de maille, les valeurs obtenues sont ensuite tracées en fonction du volume de la maille.

De la courbe d'énergie totale E_{tot} présentée en fonction du volume de la maille, on peut déduire les propriétés structurales statiques telles que: la constante de réseau à l'équilibre a_0 à partir du volume qui donne le minimum d'énergie, le module de rigidité B_0 et sa dérivée B'_0 .

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales (a_0, B_0, B'_0) au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [10] donnée par :

$$E(V) - E(V_0) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0 / V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] - \frac{BV_0}{B' - 1}$$
(III.1)

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2}$$
(III.2)

Où

B: est le module de rigidité donné par la relation (III.2).

 V_0 : est le volume d'équilibre,

 $E(V_0)$: est l'énergie au volume d'équilibre.

 B'_0 : est la dérivé du module de rigidité par rapport à la pression *P*.

$$B'_{0} = \partial B / \partial P \qquad \text{à } P = 0 \qquad \text{(III.3)}$$

Une autre méthode que nous avons utilisée pour trouver le paramètre de maille à l'équilibre a_0 est l'algorithme de minimisation d'énergie de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [11] implémenté dans le code ABINIT.

III.1.3. Etude des propriétés physiques à l'équilibre

III.1.3.1. Propriétés structurales

Peu d'études expérimentales ont été effectuées sur les composés BeS, BeSe et BeTe. Cela probablement est dû à la difficulté pour les synthétiser [12-14], notamment sur les propriétés élastiques et mécaniques. De point de vue théorique, les dernières décennies ont enregistrés un nombre réduit de travaux basés sur des calculs du premier principe et la méthode du pseudopotentiel. Cette dernière a été utilisée afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium dans la phase zincblende [15,16], et par la méthode FP-LAPW dans la prédiction de ces propriétés [17,18]. Il est à souligner qu'à part les travaux théoriques de Lee et *al.* [19] et Gonzalez-Diaz et *al.* [20], peu d'informations sont disponibles concernant les coefficients de pression du gap fondamental de ces composés.

Nous avons calculé les propriétés structurales des composés à base de béryllium dans les deux structures cristallines : le chlorure de sodium NaCl (Rock-salt) et le zincblende (ZnS). Notre restriction n'exclut pas l'existence d'autres phases structurales si elles sont de stabilité équivalente. La figure III.1 illustre l'évolution de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume relatif de la maille primitive obtenue avec les deux approximations LDA et GGA des composés binaires BeS, BeSe et BeTe.



Figure III.1 : Variation de l'énergie totale obtenue avec les deux approximations LDA et GGA en fonction du volume relatif de la maille des deux phases: zincblende (B3) et NaCl (B1). V_0 représente le volume calculé à l'équilibre pour les composés BeS, BeSe et BeTe.

Les courbes obtenues pour ces composés permettent de confirmer que la structure zincblende (B3) est la plus stable comparée à la structure rock-salt (B1).

Tableau III.1 représente les différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression. Dans ce même tableau une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

	Phase	References	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
BeS	Zincblende	Présent cal	4.81 ^a , 4.85 ^b	100.5 ^a , 92.26 ^b	4.04 ^a , 3.53 ^b
	(B3)	Expériences	$4.86^{\circ}, 4.87^{\circ}$	105 ^d	3.5 ^d
		-			
		Autres cal	$4.75^{\rm e}, 4.82^{\rm f},$	$116^{\rm e}, 113^{\rm f}, 93^{\rm g}, 102^{\rm h},$	3.22 ^e ,3.99 ^f ,
			4.81 ^g ,4.77 ^h ,	$(98^{\rm a}, 90^{\rm b})^{\rm i},$	$3.34^{\rm g}, 3.70^{\rm h},$
			$(4.80^{\rm a}, 4.88^{\rm b})^{\rm i},$	91.60^{k} , 110.72 ^l	$(3.64^{\rm a}, 4.04^{\rm b})^{\rm i},$
			4.883 ^j	92.45 ¹ , 97.78 ^m	3.67 ¹
	Rock-salt	Présent cal	$4.57^{\rm a}, 4.62^{\rm b}$	116.03 ^a , 105.74 ^b	$3.33^{a}, 3.12^{b}$
	(B1)	Expériences	, ·		
		Autres cal	$(4.56^{\rm a}, 4.64^{\rm b})^{\rm l},$	$(113^{\rm a}, 107^{\rm b})^{\rm i}, 126^{\rm e}$	$(3.57^{\rm a}, 3.40^{\rm b})^{\rm l},$
			4.49 ^e	1	3.20 ^e
BeSe	Zincblende	Présent cal	$5.08^{a}_{f}, 5.16^{b}_{h}$	82.72 ^a ,74.37 ^b	$3.17^{a}, 3.72^{b}$
	(B3)	Expériences	5.14 ¹ , 5.137 ¹¹	92 ⁿ	
			(z opł z tobi		
		Autres cal	$(5.09^{\circ}, 5.19^{\circ})^{\circ},$	98°, 80°, 79.85 ^m	$3.11^{\circ}, 3.56^{\circ},$
			$5.04^{\circ}, 5.13^{\circ},$	$(85^{\circ}, 74^{\circ})^{\circ}, 75.19^{\circ},$	$(3.23^{\circ}, 3.47^{\circ})^{\circ},$
			5.184 ³ , 5.14 ⁴⁴	89.28°, 79.66	3.9
			. h	a h	. h
	Rock-salt	Présent cal	$4.83^{a}, 4.92^{b}$	93.15 ^a , 84.10 ^b	$4.89^{a}, 1.82^{b}$
	(B1)	Expériences	(, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	(100° o-biore	(a a a a a - b i
		Autres cal	$(4.84^{\circ}, 4.93^{\circ})^{\circ},$	$(100^{\circ}, 85^{\circ})^{\circ}, 91^{\circ}$	$(3.33^{\circ}, 3.57^{\circ})^{\circ},$
D T	77 , 11, 1		$\frac{4.80^{\circ}}{5.45^{\circ}.5.62^{\circ}}$		$\frac{4.03^{\circ}}{2.64^{\circ}}$
Bele	Zincblende	Present cal	$5.45^{\circ}, 5.63^{\circ}$	66.04 ^{°°} , 56.20°	3.64", 3.97°
	(B3)	Experiences	5.62, 5.61/	67	
		Autros col	$(5,56^{a},5,67^{b})^{i}$	$(60^{a} 55^{b})^{i} 71^{e}$	2 20 ^e 2 70g
		Autres car	(3.30, 3.07), 5 5 2 ^e 5 5 2 ^g	(08, 33), 71,	$(3.30^{a}, 5.12^{b})^{i}$
			$5.55^{\circ}, 5.56^{\circ}, 5.56$	$60.40^{\rm m}$	(3.20, 3.03), 3.81^{l}
	Rock-salt	Présent cal	5.50, 5.02 $5.12^{a}, 5.33^{b}$	$75.60^{a}.64.41^{b}$	$3.6^{a} / 11^{b}$
	(R1)	Fynériences	5.14, 5.55	13.00,04.41	5.10, 4.11
		Autres cal	$(5.27^{a}, 5.37^{b})^{i}$	$(78^{a} 65^{b})^{i} 79^{e}$	$(3.41^{a} 3.76^{b})^{i}$
		Tures cul	5.25 ^e	(10,00),12	3.57 ^e

Tableau III.1: Constante de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B_0' des deux phases étudiées pour BeS, BeSe et BeTe.

^aLDA, ^bGGA ^cRef. [23], ^dRef. [24], ^eRef. [21], ^fRef. [17], ^gRef. [22], ^hRef. [19], ⁱRef. [18], ^jRef. [25], ^kRef. [26], ^lRef. [27], ^mRef. [28]

Nos paramètres de la constante de réseau de la phase zincblende obtenus par la LDA et la GGA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les déviations des valeurs théoriques par apport aux valeurs expérimentales se situent entre 1.03% et 0.2% pour BeS, 1.16% et 0.4% pour BeSe, et entre 3.02% et 0.17% pour BeTe, respectivement. Aussi, nos calculs confirment que l'approximation LDA sous-estime la valeur du paramètre de maille, par contre, l'approximation GGA le surestime.

A partir de ce tableau, on peut voir que notre résultats de la constante de réseau de la phase B1 est proche de la valeur du calcul de la Réf. [18].

Les résultats obtenus du module de compressibilité de la phase zincblende (B3) en utilisant la LDA permet d'obtenir des valeurs proches par apport à la GGA pour tous les alliages.

La dérivé du module de rigidité B_0' obtenu pour BeS dans la phase B3 en utilisant la GGA est en bon accord avec la valeur expérimentale mesurée par Chelikowsky et *al.* [24], ainsi que dans la phase B1 le B_0' de ce composé est en accord avec les valeurs théoriques [21, 18].

Pour le BeSe, le résultat de β_0 trouvé avec l'approximation LDA est généralement en accord avec les valeurs théoriques [21, 18] dans les deux phases. Les valeurs de B_0 et B_0' de BeTe trouvés par l'approximation GGA de la phase B3 qui sont comparable aux résultats disponibles, particulièrement avec celles des Réfs. [18, 22, 27], cependant seulement les valeurs de réf [18] qui sont proches à nous résultats de B_0' dans la phase B1.

Pour les alliages binaires à base de Magnésium, les résultats de la variation de l'énergie totale *E* (eV) des composés MgS, MgSe et MgTe en fonction du volume relatif de la maille primitive sont représentés sur la figure III.2, où on constate que les deux approximations indiquent que la phase cristalline B1 est la phase la plus stable pour les deux composés MgS et MgTe. Par contre le MgSe a une phase cristalline stable B3 en utilisant la GGA et B1 en utilisant la LDA. On note que les mêmes constats sont aussi soulevés par Zerroug [29]. Laks et *al.* [30] ont aussi confirmé que pour le MgSe, la phase B1 a une énergie plus basse que celle de la phase Wurtzite (B4).



Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume relative de la maille primitive des deux phases : zincblende (B3) et NaCl (B1). V_0 représente le volume calculé à l'équilibre pour les composés MgS, MgSe et MgTe, respectivement.

Le fit des courbes de la figure III.2 en utilisant l'équation (III.1) nous a permis de déterminer les paramètres structuraux (a_0 , B_0 , et B_0') à la pression nulle. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau III.2.

D'après ce tableau on peut remarquer que les valeurs calculées de a_0 par la LDA dans la phase B3 et par la GGA dans la phase B1 sont en très bon accord avec les données expérimentales. Le module de compression B_0 et sa dérivée B_0' calculés dans la phase B3 du MgS sont aussi en bon accord avec les résultats expérimentaux de Drief et *al.* [31], avec une légère sous-estimation pour B_0' . Cependant B_0 et B_0' de la phase B1 calculés par la GGA sont respectivement de 4.04% et 5.32% au-dessous des valeurs mesurées expérimentalement par Sahraoui et *al.* [32]. Pour le module de compression B_0 des deux phases B3 et B1; et en absence de données expérimentales pour le cas du MgSe et MgTe, nos valeurs coïncident en général avec les données de la Réf. [29].

	Phase	References	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
MgS	ZB	Présent cal	$5.62^{a}, 5.63^{b}$	60.93 ^a , 56.18 ^b	$3.97^{\rm a}, 3.80^{\rm b}$
	(B3)	Expériences	5.62 °,5.66 ^d	(61.2, 57.5) ^f	$(3.7, 4.06)^{\rm f}$
		Autres cal	$(5.70^{b}, 5.61^{a})^{e}$ $5.612^{f}, 5.64^{d}$	$(56.75^{b}, 61.68^{a})^{e}$ 60^{d}	(3.50 ^b ,3.46 ^a) ^e 3.70 ^d
	RS (B1)	Présent cal Expériences	5.14 ^a , 5.17 ^b 5.19 ^c , 5.20 ^j	85.26 ^a , 72.66 ^b (79.8, 76.0) ^j	4.07 ^a , 3.38 ^b (3.71, 3.57) ^j
		Autres cal	$(5.24^{b}, 5.13^{a})^{e},$ $5.13^{f}, 5.18^{d}, 5.22^{j}$	(74.34 ^b , 88 ^a) ^e 77.7 ^f , 76.36 ^j , 80 ^d	(3.44 ^b , 3.33 ^a) ^e , (3.98, 3.5) ^f , 3.66 ^j 3.30 ^d
MgSe	ZB	Présent cal	5.89 ^a , 5.95 ^b	50.69 ^a , 45.34 ^b	$4.28^{a}, 3.90^{b}$
	(B3)	Expériences Autres cal	$5.89^{\text{ m}}$ (6.02 ^b , 5.88 ^a) ^e 5.873 ⁿ , 5.92 ^m ,	$(40.32^{b}, 50.87^{a})^{e}$ 47 ⁿ ,49 ^m , 47.8 ^o	(3.78 ^b , 3.53 ^a) ^e 4.0 ⁿ , 3.75 ^m ,4.04 ^o
	RS (B1)	Présent cal Expériences	$5.41^{a}, 5.47^{b}$ 5 40 f 5 463°	75.40 ^a , 58.87 ^b	$3.26^{a}, 3.16^{b}$
		Autres cal	$(5.50^{\rm b}, 5.40^{\rm a})^{\rm e}$ 5.46 ^f , 5.504°, 5.51 ^r ,5.46 ^m	(58.78 ^b , 71.98 ^a) ^e 65 ^m , 65.4 ^o , 62.7 ⁿ , 60.36 ^r	(3.91 ^b ,3.34 ^a) ^e , 3.52 ^m , 4.14 ^o 4.2 ⁿ , 4.12 ^r
MgTe	ZB (B3)	Présent cal	$6.35^{a}, 6.46^{b}$	39.01 ^a , 34.32 ^b	4.25 ^a , 3.99 ^b
	(105)	Autres cal	$(6.52^{\rm b}, 6.37^{\rm a})^{\rm e}$ $6.36^{\rm f}, 6.39^{\rm m}$	(36.58 ^b ,40.95 ^a) ^e 37.6 ^f , 38.0 ^o	(3.28 ^b ,3.39 ^a) ^e , 3.79 ^m , 3.96 ^o
	RS (B1)	Présent cal Expériences	5.80 ^a , 5.93 ^b 6.02 ^m	54.31 ^a , 49.67 ^b	3.43 ^a , 2.80 ^b
		Autres cal	(6.00 ^b ,5.85 ^a) ^e 5.84 ^f , 5.90 ^m 5.9242 ^o .	(47.78 ^b , 58.08 ^a) ^e 53.3 ^f , 51 ^m , 50.18 ⁿ , 54.5 ^o	(3.30 ^b , 3.33 ^a) ^e , 4.35 ^m , 3.58 ⁿ , 4.04 ^o

Tableau III.2: Paramètres structuraux des deux phases B3, B1 pour les composés MgX

^cRef. [33], ^dRef. [34], ^eRef. [29], ^fRef. [31], ^jRef. [32], ^mRef. [36], ⁿRef. [35], ^oRef. [37], ^rRef. [38]

Nos résultats de B_0 calculés de la phase B3 par la LDA sont surestimés par 3.4% pour MgSe et 2.6% pour MgTe, comparés respectivement à ceux des Réfs. [36] et [37]. Concernant B_0' de cette phase, une légère sous-estimation dans le cas du MgSe de 2.5% et 3.4%, comparés respectivement aux résultats des Réfs. [35] et [37]; et surestimé de 0.75% par
apport à la valeur de la Réf [37] pour le MgTe. Cependant notre résultat de B_0 de la phase B1 calculé avec l'approximation GGA est en accord avec les données des Réfs. [35, 38] pour MgSe. Notre valeur obtenue avec la LDA est en bon accord avec données des Réfs. [31, 37], les déviations sont de 1.8% et 0.34%, respectivement.

Une exception peut être soulevée dans le cas de MgTe pour la dérivée du module de compression B_0' ; où on trouve une large différence en utilisant la GGA, tandis que pour les deux composés MgSe et MgTe, les valeurs obtenues de la LDA sont sous-estimées en les comparant avec les données de la Réf [36].

Les petites différences entre nos valeurs et les autres valeurs des différents auteurs cités précédemment, peuvent être expliquées par l'utilisation des différentes formes d'énergie d'échange et de corrélation et aussi aux différents codes de calcul.

III.1.3.2. Propriétés électroniques

a- Structure de bandes électroniques

La structure des bandes d'énergie montrent comment les énergies électroniques dépendent de vecteur d'onde k, le long d'une direction de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin. En conséquence, la connaissance de la structure des bandes est très importante dans l'étude des propriétés électroniques.

La structure de bandes d'énergie pour les composés BeX, MgX (X=S, Se, Te) est calculée dans leurs phase la plus stable, en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

La figure III.3, représente les structures de bandes pour ces composés binaires. Les structures de bandes obtenues en utilisant la LDA et la GGA sont semblables pour cela nous présentant que celles de la GGA comme structures typiques. On remarque aussi que pour tous les composés, le maximum de la bande de valence est au point Γ et le minimum de la bande de conduction est au point X. En conséquence, nos semiconducteurs sont caractérisés par un gap fondamental indirect (Γ - X).



Figure III.3 : Structure de bandes électronique calculée par la GGA des composés BeX et MgX (X=S, Se, Te), respectivement.

Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie des composés BeS, BeSe, BeTe sont rapportées au tableau III.3 et sont comparées à ceux de la littérature. Le niveau des orbitales atomiques p des chalcogènes S, Se et Te se situent en dessous du niveau p du béryllium. Ces niveaux se rapprochent de plus en plus de celui du béryllium en allant de S à Te. Comme les niveaux p du béryllium contribuent essentiellement à la bande de conduction et les niveaux p des anions à la bande de valence, on observe une décroissance de la bande interdite en allant de BeS à BeTe. La même remarque peut être soulevée pour les autres composés II-VI [39]. On remarque que la GGA améliore un petit peu le gap fondamental, mais il reste toujours inférieur à celui de l'expérience sachant que nos résultats théoriques sont généralement en bon accord avec ceux des références [25] et [40].

	References	Gap direct	Gap indirect
		$(\Gamma - \overline{\Gamma}) [eV]$	(Γ- X) [eV]
BeS	Présent cal	$5.48^{\rm a}, 5.60^{\rm b}$	2.83 ^a , 3.11 ^b
	Autres cal	$5.50^{\circ}, 5.51^{d}, 5.40^{e},$	$2.83^{\rm c}, 2.75^{\rm d}, 2.82^{\rm e}$
		$5.67(7.48)^{\mathrm{f}}, 5.64^{\mathrm{g}}$	$2.98(4.65)^{\rm f}, 3.148^{\rm n}, 4.2^{\rm g}$
	Expériences		>5.5 ^h
BeSe	Présent cal	$4.47^{\rm a}, 4.38^{\rm b}$	$2.26^{a}, 2.65^{b}$
	Autres cal	$5.62^{\text{g}}, 4.38^{\text{c}}, 4.72^{\text{d}},$	2.41 [°] , 2.39 ^d , 2.31 (3.58) ^f ,
		4.04(5.47) ^f	$3.55^{\rm g}, 2.47^{\rm o}, 2.67^{\rm n}$
	Expériences	5.55 ^j , 5.15 ^k	4-4.5 ^h
	1	·	
ВеТе	Présent cal	$2.70^{\rm a}, 3.53^{\rm b}$	$1.03^{a}, 1.91^{b}$
	Autres cal	$3.56^{\circ}, 3.68^{d},$	$1.76^{\rm c}, 1.8^{\rm d}, 1.6 (2.51)^{\rm f},$
		$3.28(4.29)^{\rm f}, 4.2^{\rm g}$	1.85°, 2.6 ^g
	Expériences	4.2 ^m	$2.7^{\rm h}, 2.8^{\rm l}$

Tableau III.3: Energies des transitions Γ - Γ et Γ -X des semiconducteurs BeS, BeSe et BeTe. Les valeurs entre parenthèses de [40] sont obtenues en utilisant l'approximation GW.

[°]Ref. [18], ^dRef. [20], ^eRef. [19], ^fRef. [40], ^gRef. [42], ^hRef. [14], ^jRef. [43], ^kRef. [44], ^lRef. [12], ^mRef. [45], ⁿRef. [25], ^oRef. [28]

Pour les alliages MgS, MgSe et MgTe qui sont stable dans la phase Rock Salte (B1) : les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie sont représentés sur le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes (Eg_{IT} , Eg_{IX}) selon les directions de haute symétrie des composés MgS, MgSe et MgTe calculés par les deux approximations LDA(a) et GGA(b).

	References	Gap direct	Gap indirect
		$(\Gamma - \overline{\Gamma}) [eV]$	(Γ- X) [eV]
MgS	Présent cal	$3.67^{\rm a}, 3.81^{\rm b}$	2.63 ^a , 2.78 ^b
	Expériences	$4.45^{\rm h}, 4.50^{\rm i}$	
	Autres cal	3.52 ^t , 3.66 ^x	$2.208^{\text{e}}, 2.56^{\text{t}}, 2.65^{\text{x}}$
MgSe	Présent cal	2.53 ^a , 2.57 ^b	$1.56^{a}, 1.74^{b}$
	Expériences	$2.47^{\rm f}, 4^{\rm n}, 3.6^{\rm o}$	
	Autres cal	$1.821^{\circ}, 1.952^{\circ}, 4.21^{P}, 2.50^{t}, 2.48^{x}$	$1.952^{\rm e}$, $1.62^{\rm t}$, $1.70^{\rm x}$
ΜαΤο	Drácont col	$2.43^{a} 2.14^{b}$	0.37 ^b
Migic	Fynériences	2.+3, $2.1+3, 13^{p}, 3, 67^{i}$	0.37
	Autres cal	$3.01^{\rm h}, 2.24^{\rm x}, 2.20^{\rm t}$	$0.41^{\rm e}$, $0.38^{\rm t}$, $0.41^{\rm x}$

^cRef. [38], ^eRef. [31], ^fRef. [46], ^hRef. [47], ⁱRef. [48], ⁿRef. [49], ^oRef. [50], ^pRef. [51], ^fRef. [36], ^xRef. [52]

On constate aussi que les valeurs des gaps d'énergies de ces alliages obtenues par l'approximation de gradient généralisé (GGA) sont en bon accord avec les valeurs théoriques des autres travaux, mais ces valeurs sont sous-estimées en comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles. Cette sous-estimation s'explique par une déficience connue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour les semiconducteurs et les isolants. Les valeurs des gaps calculées en utilisant GGA sont plus proches de l'expérience par comparaison avec celle obtenue par l'utilisation de la (LDA).

b- Densité totale et partiel

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour comprendre la nature des propriétés électroniques d'un matériau donné. Elle permet d'évaluer la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquence le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les densités d'états totales et partielles (DOS et PDOS respectivement) calculées de nos alliages étudiés sont très semblables (en présente seulement les alliages BeX comme exemple typique). On peut distinguer pour chaque TDOS de ces matériaux trois régions importantes, deux régions de la bande de valence (VB1et VB2) et l'autre de la bande de conduction.

La courbe PDOS de l'alliage BeS représenté sur la figure III.4, montrent que la bande de valence est dominée par les états s de l'atome de Béryllium et les états p de l'atome de soufre, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de 3p et 2p de S et Be respectivement, ce qui suggère que la liaison a un caractère covalente. La plus basse bande de valence VB2 qui est située dans la gamme -13.85 eV à -11.52 eV, provient presque entièrement des états s de Be (2s), alors que la partie supérieure VB1 localisée entre -5.92 eV et 0 eV résulte principalement par la contribution des états p de Be (2p) et de S (3p) avec une faible contribution des états de S(3s). Il y a une forte hybridation entre Be et S dans cette région, ce qui renforce le caractère covalent dans BeS.

Les états 3s et 3p de l'anion (S) prédomine dans la bande anti-liantes (bande de conduction). On a également dans la même bande une présence non négligeable d'orbitale 2p de béryllium.

Les deux autres courbes des composés BeSe et BeTe montrent l'inverse, où les anions Se et Te contribuent principalement dans la bande de valence alors que le cation Be contribue dans la bande de conduction en produisant une liaison ionique des composés à base de béryllium.

La bande de valence VB2 située dans entre -14.01 et -12.10 eV pour BeSe et entre -12.30 eV à -10.46 eV pour BeTe, provient essentiellement des états 4s et 5s de Se et Te respectivement, alors que la partie supérieure VB1 localisée entre -5.92 et 0 eV pour BeSe et entre -5.44 eV et 0 eV pour BeTe résulte principalement par la contribution des états de Se (4p) et de Te (5p) avec une faible contribution des états Be (2p). En ce qui concerne la bande de conduction les états 2s et 2p de cation sont plus dominant avec une faible contribution de l'état d des anions Se et Te.



Figure III.4 : Les densités d'états totale DOS et partielles PDOS pour les composés BeX en utilisant la GGA.

Les deux régions de la bande de valence des chalcogénures de Magnésium MgX(S, Se et Te) sont localisées à environ: [-12.68 eV, -10.90 eV], [-13.1 eV, -11.56 eV], [-11.42 eV, -9.95 eV] et [-4.9 eV, 0 eV], [-5.09 eV, 0 eV], [-4.82 eV, 0 eV] de MgS, MgSe et MgTe respectivement qui sont constitués par les états p et s des anions. Tandis que la troisième région située à la bande de conduction entre [2.8 eV, 6.28 eV], [1.8 eV, 5.20 eV] et [0.54 eV, 4.16 eV] de MgS, MgSe et MgTe respectivement. Ces orbitales sont dominées par les états s et p de magnésium et d du chalcogénure. Ceci affirme le caractère ionique des liaisons chimiques entre les atomes du chalcogénures de magnésium.

III.1.3.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques se produisent par l'effet de l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau. Ces processus peuvent être caractérisés par l'indice de réfraction n ou par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

Nous avons utilisé les modèles empiriques cités aux dessous pour calculer l'indice de réfraction dans le but de les utiliser ensuite pour le calcul de la constante diélectrique ε , la susceptibilité diélectrique χ et le coefficient de réflexion R de ces composés. En effet, nous avons utilisé trois modèles largement utilisés pour les semi-conducteurs II-VI [53].

Modèle de Moss et *al.* :

$$n_1^4 = \frac{65}{E_g}$$
 (III.4)

Modèle de Ravindra et al. :

$$n_2 = 4.084 - 0.62E_g \tag{III.5}$$

Modèle de Anani et al.:

$$n_3 = \frac{17 - E_g}{5}$$
(III.6)

$$\mathcal{E} = n^2$$
 (III.7)

$$\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \tag{III.8}$$

La réflexion des ondes planes est donnée [54]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$
 (III.9)

L'application des formules des équations (III.4), (III.5) et (III.6) nous permet de déterminer les valeurs de l'indice de réfraction [53] \mathbf{n}_i ($\mathbf{i} = 1, 2, 3$) (\mathbf{n}_1 déterminé avec le modèle de Moss et *al.*, \mathbf{n}_2 avec le modèle de Ravindra et *al.* et \mathbf{n}_3 avec le modèle d'Anani et

al.). Ces valeurs de l'indice de réfraction sont utilisées pour le calcul de : la constante diélectrique ε_i , la susceptibilité diélectrique χ_i et le coefficient de réflexion \mathbf{R}_i de modèle empirique i par l'application des formules des équations (III.7), (III.8) et (III.9), respectivement. Pour les composés BeX, les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 : Résume les résultats obtenus et calculés par les modèles empiriques pour l'indice de réfraction n, la constante diélectrique ε et la susceptibilité diélectrique χ et le coefficient de réflexion R des composés BeS, BeSe et BeTe en utilisant la LDA et la GGA.

Present	В	BeS]	BeSe	B	еТе
work	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
n	-	2.56	-	2.51	-	2.81
3	-	5.66	-	6.32	-	7.92
χ	-	0.37	-	0.42	-	0.55
R	-	0.19	-	0.185	-	0.225
n ₁	2.19	2.14	2.32	2.23	2.82	2.42
ε ₁	4.79	4.57	5.36	4.95	7.94	5.83
χ1	0.3	0.28	0.34	0.31	0.55	0.38
R ₁	0.14	0.13	0.16	0.14	0.23	0.17
n ₂	2.33	2.16	2.68	2.44	3.45	2.9
ε2	5.42	4.65	7.2	5.96	11.87	8.41
χ2	0.35	0.29	0.49	0.39	0.86	0.6
R ₂	0.16	0.13	0.21	0.17	0.30	0.23
n ₃	2.83	2.78	2.95	2.87	3.2	3.02
E 3	8.03	7.72	8.7	8.24	10.2	9.11
χ3	0.55	0.0.53	0.61	0.58	0.73	0.64
R ₃	0.23	0.22	0.24	0.23	0.27	0.25
Other calcula	n $2.42^{\circ}, 2.40$	9 ^d	2.40 ^c , 2.51	^d , 2.22 ^e , 2.146 ^f	2.54 [°] , 2.39	^f , 2.491 ^e
tions	ε 5.806 ^d		5.65 [°] , 6.33	4 ^d , 6.1 ^g	7.54 [°] , 5.59	97 ^d , 6.9 ^h

^cRef [42], ^dRef [55], ^eRef[56], ^fRef[57], ^gRef[58], ^hRef[59]

A partir de ce tableau, on peut voir que nos valeurs obtenus et calculées avec le modèle de Moss et *al.* sont en bon accord avec les résultats des autres calculs ab-initio en particulier BeS et BeSe et de la référence [55].

Les valeurs obtenues pour les composés MgS, MgSe et MgTe sont regroupés dans le tableau III.6. A partir de ce tableau, on peut voir que nos résultats obtenus avec le modèle de Ravinra et *al*. sont en bon accord avec les résultats des Réf [52].

Présent cal	MgS		MgSe		MgTe	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
n	-	2.42	-	2.65	-	3.136
3	-	5.87	-	7.04	-	9.84
χ	-	0.387	-	0.48	-	0.7
R	-	0.17	-	0.20	-	0.265
n ₁	2.23	2.2	2.54	2.47		3.64
ε ₁	4.97	4.83	6.45	6.11		13.25
χ1	0.32	0.3	0.43	0.41		0.97
\mathbf{R}_1	0.14	0.14	0.19	0.18		0.32
n ₂	2.45	2.36	3.12	3		3.85
ε ₂	6.02	5.57	9.71	9.03		14.85
χ2	0.4	0.36	0.69	0.64		1.1
R_2	0.18	0.16	0.26	0.25		0.34
n ₃	2.87	2.84	3.09	3.05		3.33
E 3	8.26	8.09	9.53	9.31		11.06
χ3	0.58	0.56	0.68	0.66		0.8
R ₃	0.23	0.23	0.26	0.26		0.3
Autres cal	n 2.25 [°] , 1.9	$95^{\rm e}, 2.12^{\rm d}$	$2.48^{\circ}, 2.10^{\circ},$	2.27 ^d	2.93 ^c , 2.34	^e , 2.46 ^d
	ε 5.08°, 3.'	797 ^e , 4.506 ^d	6.15 ^c , 4.418 ^e ,	5.167 ^d	8.62 ^c , 5.49	95 ^e , 6.091 ^d
	R 0.104 ^e		$0.18^{\rm c}, 0.12^{\rm e}$		$0.24^{\circ}, 0.16^{\circ}$	$52^{\rm e}$

Tableau III.6 : résume les résultats obtenus et calculés par les modèles empiriques pour l'indice de réfraction n, la constante diélectrique ε et la susceptibilité diélectrique χ et le coefficient de réflexion R des composés MgS, MgSe et MgTe en utilisant l'LDA et GGA.

^cRef [52], ^dRef [31], ^eRef [60]

III.1.3.4. Propriétés élastiques et mécaniques

Les calculs *ab-initio* ont été effectués pour obtenir les constantes élastiques C_{ij} (C_{11} , C_{12} et C_{44}) de la phase zincblende de chalcogénures de béryllium (BeX) et de la phase rocksalt de chalcogénures de Magnésium (MgX). Ces constantes sont employées ensuite pour le calcul de certains paramètres mécaniques (*B*, *G*, *E*, et *v*), et thermodynamique (θ_D).

Pour un cristal cubique sous pression, les critères de stabilité généralisés sont [61]:

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + p) > 0$$
 (III.10)

$$G' = C_{44} - p > 0 \tag{III.11}$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2p) > 0$$
 (III.12)

A pression nulle, ces équations se ramènent aux critères de stabilité de Born [62].

Pour le système cubique, le module de compression *B* et le module de cisaillement *G* peuvent être exprimés par une combinaison linéaire des deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} [63] :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \qquad G = (C_{11} - C_{12})/2 \qquad \text{(III.13)}$$

Pour les agrégats polycristallins, le module de Young et le coefficient de Poison peuvent être exprimés comme suit [64]:

$$E = 9BG/(G+3B) \tag{III.14}$$

$$v = (3B - E)/6B$$
 (III.15)

Le coefficient de Poisson est égal à 0.25 pour un matériau parfaitement isotrope. Il est toujours inférieur ou égal à 1/2. S'il est égal à 1/2, le matériau est parfaitement incompressible.

La vitesse de propagation moyenne v_m des ondes élastiques est donnée par [65, 66] :

$$v_m = \left[(1/3) \left((2v_t^{-3}) + (v_l^{-3}) \right) \right]^{-1/3}$$
(III.16)

Où :

 v_1 et v_t sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales, et transversales (appelées aussi ondes de cisaillement). Elles sont obtenues en utilisant le module de rigidité *B*, le module de cisaillement *G* et la densité cristalline *g* à partir d'équation de Navier [67] :

$$v_{l} = \left[\frac{3B + 4G}{3g}\right]^{1/2}$$
(III.17)
$$v_{t} = \left[\frac{G}{g}\right]^{1/2}$$
(III.18)

Si nous connaissons le module de rigidité *B*, le module de cisaillement *G*, et la densité cristalline *g* de la maille conventionnelle ($g = M \frac{d_M}{N_A}$ avec la densité moluculaire $d_M = \frac{4}{v}$ où *M* est la masse moléculaire) d'un solide, on peut calculer facilement la température de Debye. Une des méthodes standards pour calculer la température de Debye (θ_D) (à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques v_m (m/s) et de paramètre de la maille primitive a_0 (Å)) est donnée par l'équation suivante [68] :

$$\theta_D \approx (0.59548 / a_0) \nu_m \tag{III.19}$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} des composés BeS, BeSe et BeTe à une pression nulle sont représentés dans le tableau III.7. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats des autres calculs théoriques [18, 55, 57, 69, 70].

Tableau III.7 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} des composés BeS, BeSe et BeTe à pression nulle.

	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
BeS			
Présent cal	164.79 ^a , 155 ^b	$67.67^{\rm a}, 60.38^{\rm b}$	$102.7^{\rm a}, 94.30^{\rm b}$
Autres cal	187 ^g , 184 ^B ,	$59^{\text{g}}, 75^{\text{B}}, (84^{\text{a}}, 60.6^{\text{b}})^{\text{E}}$	$93^{\rm g}, 99^{\rm B},$
	$(143.1^{\rm a}, 153.7^{\rm b})^{\rm E},$	$, (64.6^{a}, 61.6^{b})^{h},$	$(91.1^{a}, 110.7^{b})^{E},$
	$(162.4^{\rm a}, 158.2^{\rm b})^{\rm h},$	$(68^{a}, 67^{b})^{I}, 68^{G}$	$(97.6^{\rm a}, 92.7^{\rm b})^{\rm h},$
	$(169^{a}, 146^{b})^{I}, 167^{G}$		$(106^{a},93^{b})^{I},105^{G}$
BeSe			
Présent cal	137.05 ^a , 125 ^b	55.67 ^a ,48.71 ^b	85.6 ^a , 75.83 ^b
Autres cal	$145^{\rm g}, 149^{\rm B},$	$51^{\rm g}, 49^{\rm B},$	$61^{\rm g}, 81^{\rm B},$
	$(151.7^{\rm a}, 149.9^{\rm b})^{\rm E},$	$(53.3^{\rm a}, 44.5^{\rm b})^{\rm E},$	$(53.7^{a}, 60.3^{b})^{E},$
	$(132.3^{\rm a}, 126.4^{\rm b})^{\rm h},$	$(57.8^{\rm a}, 50.8^{\rm b})^{\rm h},$	$(83.1^{\rm a}, 79.6^{\rm b})^{\rm h},$
	$(137^{\rm a}, 117^{\rm b})^{\rm I}, 153^{\rm G}$	$(58^{\rm a}, 57^{\rm b})^{\rm I}, 56^{\rm G}$	$(90^{\rm a}, 90^{\rm b})^{\rm I}, 88^{\rm G}$
ВеТе			
Présent cal	$109.9^{a}, 95.60^{b}$	41.07 ^a , 36.83 ^b	73.23 ^a , 59.61 ^b
Autres cal	$102^{\rm g}, 111^{\rm B},$	$39^{g}, 43^{B}, (44^{a}, 35.5^{b})^{E},$	$63^{\text{g}}, 60^{\text{B}}, (53.4^{\text{a}}, 63.7^{\text{b}})^{\text{E}},$
	$(104.2^{a}, 111.7^{b})^{E},$	$(43.4^{\rm a}, 39.3^{\rm b})^{\rm h},$	$(66.9^{a}, 60.7^{b})^{h},$
	$(100.4^{a}, 96.4^{b})^{h}$	$(46^{\rm a}, 35^{\rm b})^{\rm I}, 44^{\rm G}$	$(68^{a}, 59^{b})^{I}, 68^{G}$
	$(98^{a}, 104^{b})^{I}, 99^{G}$		

^gRef.[18], ^Bref.[20], ^ERef.[69], ^hRef.[57], ^GRef.[55], ^IRef.[70]

Le module de compression β_0 , le module de cisaillement *G*, le module de Young E, le coefficient de Poison v et la température de Debye θ_D sont rassemblés dans le tableau III.8.

Les valeurs de β_{01} sont proches des résultats trouvés à partir de la relation (III.13) (B_{02}). On remarque aussi d'une part, que le module de compression est décroit inversement par rapport au nombre atomique de l'anion ($B_0(BeS) > B_0(BeSe) > B_0(BeTe)$) alors BeTe est le plus compressible. D'autre part ; les résultats obtenus par LDA sont plus proche à l'expérience [19,24] que ceux de GGA (voir aussi Réfs [57,70]).

Les résultats de *G* montrent une bonne concordance en utilisant GGA avec les résultats de Réf [18]. On remarque aussi que les résultats calculés de la température de Debye θ_D en utilisant la LDA sont plus proches que la GGA à ceux de la réf. [28].

Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson v sont proches à 0.25 donc une contribution ionique plus élevée de la liaison intra-atomique peut être soulevée.

	BeS	BeSe	ВеТе
$B_{01}(\mathbf{GPa})$			
Présent cal	$100.5^{a}.92.26^{b}$	82.72 ^a ,74.37 ^b	$66.04^{a},56.20^{b}$
Exp	105 ^c	92 ^e	67 ^e
Autres cal	$113^{\rm d}, 102^{\rm e}, (98^{\rm a}, 90^{\rm b})^{\rm f},$	$(85^{\rm a}, 74^{\rm b})^{\rm f}, 82.45^{\rm v}, 98^{\rm w}$	$(68^{\rm a}, 55^{\rm b})^{\rm f}, 62.36^{\rm v}, 70^{\rm w}$
	$(93^{a},101^{b})^{g},(102^{a},93^{b})^{h},$	$(75.4^{\rm a},83.8^{\rm b})^{\rm g},(84^{\rm a},75^{\rm b})^{\rm h},$	$(56.8^{a}, 64.8^{b})^{g}, (64^{a}, 56^{b})^{h}$
	$100.8^{v}, 116^{w}$		
$B_{02}(GPa)$			
Présent cal	$100^{\rm a}, 91.92^{\rm b}$	82,79 ^a , 74.14 ^b	$64,02^{a}, 56.42^{b}$
Autres cal	$(93.4^{\rm a},97.2^{\rm b})^{\rm g},(102^{\rm a},93^{\rm b})^{\rm h}$	$(76^{a}, 82.6^{b})^{g}, (84^{a}, 76^{b})^{h}$	$(58.4^{\rm a}, 62.4^{\rm b})^{\rm g}, (63^{\rm a}, 58^{\rm b})^{\rm h}$
G(GPa)			
Présent cal	48,56 ^a , 47.31 ^b	40,69 ^a , 38.15 ^b	34,43 ^a , 29.38 ^b
Autres cal	$(64^{\rm a}, 49^{\rm b})^{\rm f}$	$(47^{\rm a}, 40^{\rm b})^{\rm f}$	$(0.32^{b})^{t}$
E (GPa)			
Présent cal	125,4 ^a , 121,1 ^b	104,8 ^a , 97,7 ^b	87,6 ^a , 75,1 ^b
v			
Présent cal	0,291 ^a , 0,280 ^b	$0,289^{\rm a},0,280^{\rm b}$	$0,27^{\rm a}, 0,278^{\rm b}$
$\theta_{\rm D}({\rm K})$			
Présent cal	614,4 ^a 607,6 ^b	394,6 ^a , 384,9 ^b	301,1 ^a , 282,9 ^b
		416.49 ^u	301.49 ^u

Tableau III.8: Valeurs des paramètres : B_0 (B_{01} à partir du fit de l'équation de Murnaghan, $B_{02} = (C_{11}+2C_{12})/3$), G, E, v et θ_D du BeX à P=0 en comparaison avec des valeurs théoriques.

^cRef.[24], ^dRef.[17], ^eRef.[19], ^fRef.[18], ^gRef.[57], ^hRef.[70], ^vRef.[55], ^wRef.[20], ^uRef[28]

Le rapport calculé de B/G égale à 2.06 (1.95) pour BeS, 2.03 (1.94) pour BeSe et 1.86 (1.92) pour BeTe en utilisant la LDA (GGA). Ils sont donc des matériaux ductiles.

Le tableau III.9, montre les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} à P = 0 GPa des alliages MgX. Nos résultats sont très proches à ceux calculés dans les références [29, 72-73]. On peut remarquer que les valeurs calculées en utilisant la LDA sont légèrement supérieures à celles calculées en utilisant la GGA. Ceci peut être expliqué par le fait que le paramètre de maille calculé en utilisant la GGA est légèrement supérieur à celui calculé en utilisant la LDA. On remarque aussi que les valeurs calculées en utilisant la LDA sont plus proches aux autres calculs théoriques que ceux de la GGA. Par ailleurs, on peut observer que C_{11} , en utilisant les deux approximations LDA et GGA, est plus grande que C_{12} et C_{44} .

	C_{11} (GPa)	$C_{12}(GPa)$	C44 (GPa)
MgS			044 (01 u)
Our Cal	168 ^a ,138.48 ^b	42.2 ^a ,40.34 ^b	55.17 ^a ,56.97 ^b
Expt			
Other calc	$(161.66a, 144.93^{b})^{o}$, 183.45 ^y ,170.71 ^H	(42.93a, 37.11 ^b) ^o , 34.92 ^y ,42.4 ^H	(55.46a, 57.88 ^b)°, 69.01 ^y ,55.42 ^H
MgSe			
Our Cal	139.4 ^a , 112.03 ^b	34.71 ^a , 33.02 ^b	44.11 ^a ,44.11 ^b
Expt			
Other calc	$(133.32a, 111.21^{b})^{o},$	$(34.30a, 34.29^{b})^{o},$	$(49.76a, 36.54^{\rm b})^{\rm o}, 74.37^{\rm y},$
	209.07 ^y , 58.4 ^v ,144.45 ^{rr}	31.32 ^y , 39.4 ^v , 35.31 ⁿ	23.97° ,44.40 ^H
MgTe			
Our Cal	116 ^a ,88.9 ^b	23.23 ^a ,23.87 ^b	30.49 ^a ,30.53 ^b
Expt			
Other calc	$(106.93^{\rm a}, 103.17^{\rm b})^{\rm o},$	$(25.73^{\rm a}, 25.53^{\rm b})^{\rm o}$	$(25.80^{\rm a}, 23.12^{\rm b})^{\rm o}, 38.96^{\rm y}$
	82.81 ^y	25.73 ^y	

Tableau III.9: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de MgS, MgSe et MgTe.

^oRef.[29], , ^yRef.[73], ^Href.[72], ^vRef.[74].

Dans le tableau III.10, nous montrons le module de compression β 0, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poison v et la température de Debye.

Tableau III.10: Valeurs des paramètres élastiques et mécaniques: B_0 , G, E, v et θ_D du MgX (X=S, Se et Te) à P=0 GPa.

	MgS	MgSe	MgTe
<i>B</i> ₀₁ (GPa)			
Présent cal	85.26 ^a ,72.66 ^b	75.40 ^a ,58.87 ^b	54.31 ^a ,49.67 ^b
Exp	(79.8, 76.0) ^j	-	-
Autres cal	$(74.34^{\rm b}, 88^{\rm a})^{\rm n}$	$(58.78^{\mathrm{b}}, 71.98^{\mathrm{a}})^{\mathrm{n}}, 65^{\mathrm{m}},$	$(47.78^{\rm b}, 58.08^{\rm a})^{\rm n}, 51$
	, 82 ^q , 83.1 ^x	65.4 ¹ , 45.6°, 68 ^q	^m , 54.5 ¹ , 52 ^q
<i>B</i> ₀₂ (GPa)			
Présent cal	84.14 ^a , 73.05 ^b	69.6 ^a , 59.36 ^b	54.17 ^a , 45.55 ^b
Autres cal	85.2 ^x	45.6°,67.5 ^x	
G(GPa)			
Présent cal	62.89 ^a , 49.07 ^b	52.34 ^a , 39.52 ^b	46.42 ^a , 32.52 ^b
Autres cal		9.499°	
E (GPa)			
Présent cal	151 ^a , 120.3 ^b	125.5 ^a , 97 ^b	$108.3^{a}, 78.8^{b}$
Autres cal		26.65°	
v			
Présent cal	$0.20^{\rm a}, 0.225^{\rm b}$	$0.199^{a}, 0.227^{b}$	$0.166^{a}, 0.212^{b}$
Autres cal		0.403°	
$\theta_{\rm D}({\rm K})$			
Présent cal	614.5 ^a , 538.7 ^b	421.7 ^a , 369.8 ^b	338 ^a , 287.5 ^b
im_		Q	

^jRef.[32], ^lRef.[37], ^mRef.[36], ⁿRef.[29], ^oRef.[74], ^qRef.[31], ^xRef.[72].

On remarque que les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} et le module de compression B_0 diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z de l'atome X dans les composés MgX (de MgS à MgTe). Cela signifie que le composé MgS est le plus compressible.

A partir du Tableau III.10, on remarque que le coefficient de Poisson v pour les trois composés est près de 0.25 (v \approx 0.23 en utilisant GGA), donc la liaison intra-atomique est ionique pour ces trois composés MgS, MgSe et MgTe.

Le rapport calculé de B/G pour les trois composés égale à 1.34 (1.49) pour MgS, 1.33 (1.5) pour MgSe et 1.16 (1.4) pour MgTe en utilisant la LDA (GGA). Par conséquent ces composés peuvent être considérés comme des matériaux fragiles.

III.1.4. Propriétés des alliages binaires à base de Béryllium BeX et de Magnésium MgX (X : S, Se, Te) sous l'effet de pression

III.1.4.1. Propriétés structurales

La dépendance du volume de la maille et sa variation relative (- V/V_0) avec la pression hydrostatique de ces composés calculés est représentée sur la figure III.5.



Figure III.5: Dépendance du volume de la maille V et ($-\Delta V/V$) avec la pression hydrostatique des composés BeX et MgX (X = S, Se, Te), respectivement en utilisant la GGA.

A partir de cette figure, on constate que le volume diminue rapidement pour atteindre sa valeur minimale avec l'augmentation de la pression hydrostatique de la phase zinc blende: 51 GPa [24], 56 GPa [13] et 35 GPa [13] pour BeS, BeSe et BeTe, respectivement et de la phase Rock-salt (B1): 33.7 GPa [75], 170 GPa [76] et 69.6 GPa [76] pour MgS, MgSe et MgTe, respectivement. On constate aussi que la variation relative du volume de la maille (- $\Delta V/V_0$) augmente rapidement avec l'augmentation de la pression hydrostatique, pour atteindre sa valeur maximale au limite de la pression de transition Pt.

III.1.4.2. Propriétés électroniques (Structure des bandes)

La figure III.6 représente la variation des différents gaps (Γ - Γ , Γ -X), existants dans la structure de bande de chaque alliage, en utilisant LDA et GGA.

On observe que le gap fondamental Γ - X diminue avec la pression pour tous les alliages à base de Béryllium. La nature du gap ne se change pas le long de la gamme de pression appliquée.



Figure III.6: La variation des gaps en fonction de la pression pour les composés BeX et MgX (X = S, Se, Te) en utilisant la LDA et GGA.

Pour MgS et MgSe (MgTe présentent un caractère métallique dans la phase B1, puisque les gaps calculés sous l'effet de pressions hydrostatique devient presque nulle) on observe que l'énergie du gap fondamental Γ - X augmente légèrement avec l'augmentation de la pression hydrostatique. Tandis que le gap Γ - Γ augmente rapidement avec l'augmentation de la pression hydrostatique. La nature du gap fondamental reste inchangée.

III.1.4.3. Propriétés optique

Dans cette section, la figure III.7 représente les courbes de la fonction diélectriques pour l'énergie les photons allant de 0 eV à 8,15 eV à l'équilibre P=0 GPa et au P≈Pt GPa.



Figure III.7: Effet de la pression sur la variation de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BeX, MgX (X=S, Se, Te) utilisant la GGA.

On remarque pour énergies plus grandes que 8 eV, les valeurs de la partie imaginaire sont très petites, tandis que la partie réelle change très peu pour tous les composés. La courbe réelle à pression nulle montre d'une part un pic à 5,877 eV, 5.227 eV, 3.878 eV pour BeS, BeSe et BeTe et d'autre part à 5,26 eV, 4.349 eV, 3.179 eV pour MgS, MgSe et MgTe respectivement. Elle est due à des transitions interbandes directes puis une forte réduction peuvent apparue. Bien que leurs positions soient décalées sous pression, ces points ont toujours le même allure que celui à pression nulle. Il est intéressant de noter, par ailleurs, que l'intensité et les valeurs des principaux pics sont augmentées sous pression pour tous les composés. Le passage à zéro des trois spectres de la partie réel signifie l'inexistence de la diffusion. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule aux valeurs d'énergie qui augmentent sous l'effet de la pression où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

Pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique, il existe aussi une telle descente similaire, qui est, le plus haut sommet de la courbe de la partie imaginaire augmente également avec une pression croissante. De nombreuses transitions directes ou indirectes peuvent se trouver dans la structure de bande avec une énergie correspondant au même pic.

On remarque que l'allure de $\varepsilon_2(\omega)$ est approximativement similaire pour BeX et MgX, où le début de l'absorption sous pression diminuent pour les alliages à base de Béryllium de BeS (5.24 eV devient 5.14 eV) jusqu'à BeTe (3.28 eV devient 2.97eV) comme nous avons déjà vus précédemment dans l'étude de l'effet de pression sur le comportement électronique de ces alliages. Par contre, ils augmentent avec la pression de MgS (3.94 eV devient 5.02 eV) jusqu'à MgTe (1.86 eV devient 2.95 eV).

La partie imaginaire est presque nulle où l'énergie des photons est inférieure à la valeur de l'énergie de gap indirect (< 5 eV). De ce fait, l'absorption optique apparaît principalement dans la région ultraviolette.

3.1.4.4. Propriétés élastiques et mécaniques

La figure III.8, les courbes des trois critères de stabilité généralisés en fonction de la pression hydrostatique montre que tous nos alliages sont mécaniquement stables. On constate que la condition de stabilité faite par les équations (III.12) et (III.11) est violée lorsqu'on applique une pression d'environ 48 GPa pour BeSe et 36 GPa pour MgTe respectivement, ce qui signifie qu'une transition de phase a eu lieu à cette pression.



Figure III.8: Variation de K, G et G' de BeX et MgX en fonction de la pression.

Concernant les constantes élastiques C_{ij} et de module de rigidité B_0 , on a calculé les variations des C_{ij} et du β_0 en fonction de la pression qui sont illustrées sur la figure III.9.



Figure III.9: Variation de C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compression B_0 de BeX, MgX (X = S, Se, Te) en fonction de la pression hydrostatique.

A partir de cette figure, on peut remarquer que les deux constantes C_{11} et C_{12} et le module de compression B_0 dans les trois composés BeS, BeSe et BeTe croient lentement avec l'augmentation de la pression. La constante C_{44} est fortement sensible à la variation de la pression que les autres constantes le long de la gamme considérée de la pression.

 C_{11} et B croient linéairement en fonction de la pression, par contre C_{12} et C_{44} restent inchangées sous l'effet de la pression. On remarque aussi que dans cette phase structurale (B1), les constantes élastiques augmentent en allant du MgTe à MgSe et MgS chose qui s'accorde bien d'une part avec la diminution du paramètre du réseau (a(MgS) < a(MgSe) <a(MgTe)), et d' autre part avec les liaisons chimiques qui sont plus fortes dans MgS, à cause de la différence de l'électronégativité des éléments S, Se et Te qui est respectivement égale à 2.58, 2.55 et 2.10 selon l'échelle de Pauli [77].

Les variations du module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson v en fonction de la pression hydrostatique des composés BeX et MgX sont illustrées sur la figure III.10.



Figure III.10: Variation des constantes élastiques et mécaniques en fonction de la pression hydrostatique de BeX, MgX (X=S, Se, Te).

On constate que les valeurs du module de cisaillement G et le module de Young E croissent de même façon avec l'augmentation de la pression hydrostatique et avec la diminution du nombre atomique de l'anion. On constate aussi que le coefficient de Poisson v croit à leur tour avec la croissance de la pression.

On constate également que les valeurs du module de cisaillement G et le module de Young E croissent similairement et linéairement avec l'augmentation de la pression hydrostatique et avec la diminution du nombre atomique de l'anion.

Le coefficient de Poisson v vaut 0.201, 0.199 et 0.167 à P = 0, et il atteint une valeur 0.112, 0.089 et 0.065 pour une pression P \approx Pt pour MgS, MgSe et MgTe, respectivement. Alors l'application d'une pression hydrostatique sur ces composés cause une transformation de leurs liaisons ionique à des liaisons covalente (v<0.1).

Sur la figure III.11, on représente l'évolution des vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinale v_L , transversale v_T , moyenne v_m et la température de Debye θ_D de BeX et MgX (X= S, Se, Te).



Figure III.11: Vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinale v_L , transversale v_T , moyenne v_m et température de Debye θ_D pour BeX, MgX (X=S, Se, Te).

On constate d'après cette figure que pour les alliages BeX, la valeur de v_L croit avec l'augmentation de la pression, alors que v_T et v_m restent presque constantes. La température de Debye augmente aussi en fonction de la pression. Tous ces paramètres sont aussi inversement au nombre atomique de l'anion X.

Les courbes de vitesses de propagation des ondes élastiques des alliages MgX croissent sous forme quadratique avec l'augmentation de la pression des composés de nombre atomique plus élevé (MgSe et MgTe).

La température de Debye augmente aussi sous forme quadratique en fonction du nombre atomique de l'anion et de la pression. D'autre part nos résultats de MgTe augmentent rapidement en allant de 614.48 pour P = 0 à la valeur d'environ 974.57 pour P \approx P_t.

III.1.5. Conclusion

Les paramètres a_0 , B_0 et B_0 ' dans les deux phases zincblende et Rock-salt (B1) des alliages binaires BeX et MgX (X = S, Se et Te) sont en raisonnable accord avec ceux de la littérature. Tandis que, les allures de l'énergie totale en fonction du volume à l'équilibre indique que la phase stable des composés BeX et MgX est la phase zincblende et Rock-salt, respectivement.

La structure de bande électronique du BeX et MgX indique la présence d'un gap fondamental indirect Γ -X. Les résultats des gaps directs (Eg_{$\Gamma\Gamma$}) et indirects (Eg_{ΓX}) sont en excellent accord avec ceux d'autres calculs ab-initio. Nous avons montré également via l'étude de la densité de charge électronique que le caractère ionique est légèrement plus probable que le caractère covalent.

Seul le modèle de Moss et *al.* [53] qui donne des indices de réfraction proches aux calculs théoriques disponibles.

Les constantes élastiques calculées vérifient bien les critères de stabilité mécanique $1/3(C_{11}+2C_{12}+P) > 0$, $(C_{44}-P) > 0$, $1/2(C_{11}-C_{12}-2P) > 0$) dans la phase structurale étudiée de chaque composé. Les rapports B/G montrent que les composés BeX sont ductiles, par contre les MgX sont fragiles.

Les valeurs trouvées de v indiquent une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique.

Nos résultats obtenus sont en accord acceptable avec ceux disponibles.

D'une manière générale on constate que:

Le volume diminue rapidement pour atteindre sa valeur minimale avec l'augmentation de la pression hydrostatique

L'indice de réfraction (le coefficient diélectrique) est inversement proportionnel au gap (n~1/Eg) pour les composés BeX.

> Une augmentation linéaire caractérise les constantes élastiques (C₁₁, C₁₂, C₄₄ et B) pour des pressions allant de zéro jusqu'aux valeurs des pressions de transition.

> Pour les composés BeX, une augmentation en fonction de la pression des paramètres mécaniques (B, E, v) alors à la contribution de la liaison ionique devient importante. Par contre, la diminution de coefficient de Poisson v des composés MgX, implique une contribution covalente considérable.

➤ La température de Debye, croit presque linéairement avec l'augmentation de la pression hydrostatique.

III.2. Propriétés des alliages ternaires à base de Béryllium BeS_xSe_{1-x}

III.2.1. Introduction

Dans la science des matériaux, les alliages semi-conducteurs ternaires présentent des propriétés physiques spécifiques en corrélation avec la composition.

Notre objectif vise l'étude de l'effet de pression sur les propriétés des alliages BeS_xSe_{1-x} , qui se cristallisent dans la phase zinc blende. Il s'agit donc d'évaluer l'influence de l'effet de la concentration en soufre (x) et en sélénium (1-x) d'une part et d'une autre, l'effet de la pression hydrostatique sur les différentes propriétés physiques de la phase stable (P<Pt).

III.2.2. Méthode de calcul

Pour étudier les alliages ternaires, nous avons effectué les calculs avec une énergie cut-of E_{cut} =110 Hartree), et du nombre de points spéciaux nkpt dans la zone réduite de Brillouin est égal à 10×10×10.

III.2.3. Etude à l'équilibre hydrostatique (P= 0 GPa)

III.2.3.1. Propriétés structurales

Les courbes donnant les énergies totales calculées en fonction du volume sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan [10]. Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B_0 sont illustrés dans le tableau III.11.

Tableau III.11: Le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B_0 en fonction de la composition x en utilisant LDA(a) et GGA(b) des alliages $BeS_xSe_{1-x}(x=0.25, 0.5 \text{ et } 0.75)$

(A)		B_0 (GPa)	
résent cal	Autres cal	Présent cal	Autres cal
.06 ^a , 5.14 ^b		82.23 ^a , 76.67 ^b	
$.03^{\rm a}, 5.09^{\rm b}$	5.115 ^c , 5.12 ^g	83.82 ^a , 77.18 ^b	78.99 [°] , 78.7 ^g
^a , 5.05 ^b	4.997 ^e	88.58 ^a , 82.99 ^b	87 ^e
$.97^{\rm a}, 5.02^{\rm b}$	$5.042^{\circ}, 5.054^{\circ}, (4.993^{\circ},$	89.42 ^a , 82.22 ^b	82.69 ^c , 82.5 ^g , 88.62 ^d ,
	$(5.054^{\rm b})^{\rm f}, (5.05^{\rm g})^{\rm g}$		$(90.01^{a}, 88.62^{b})^{f}$
.95 ^a , 4.99 ^b	4.948 ^e	92.51 ^a , 89.88 ^b	90 ^e
$.90^{\rm a}, 4.94^{\rm b}$	4.967 ^c , 4.97 ^g	90.95 ^a , 95.65 ^b	88.28 ^c , 88.1 ^g
$.85^{\rm a}, 4.89^{\rm b}$		91.18 ^a , 93.40 ^b	
	$\begin{array}{c} \underline{(11)}\\ (11$	$\begin{array}{c} \underline{(11)} \\ \underline{(11)} \\$	$\begin{array}{c c} \hline (11) & & & D_{0}(GLu) \\ \hline esent cal & Autres cal & Présent cal \\ \hline 06^{a}, 5.14^{b} & & 82.23^{a}, 76.67^{b} \\ \hline 03^{a}, 5.09^{b} & 5.115^{c}, 5.12^{g} & & 83.82^{a}, 77.18^{b} \\ \hline , 5.05^{b} & 4.997^{e} & & 88.58^{a}, 82.99^{b} \\ 97^{a}, 5.02^{b} & 5.042^{c}, 5.054^{d}, (4.993^{a}, 89.42^{a}, 82.22^{b} \\ \hline & 5.054^{b})^{f}, 5.05^{g} \\ 95^{a}, 4.99^{b} & 4.948^{e} & 92.51^{a}, 89.88^{b} \\ 90^{a}, 4.94^{b} & 4.967^{c}, 4.97^{g} & 90.95^{a}, 95.65^{b} \\ 85^{a}, 4.89^{b} & 91.18^{a}, 93.40^{b} \end{array}$

^cRef. [25], ^dRef. [26], ^cRef. [78], ^fRef. [26], ^gRef. [79]

A notre connaissance, pas de données expérimentales concernant les paramètres du réseau de BeS_xSe_{1-x} . Par ailleurs, nos résultats sont en bon accord avec ceux disponibles [25, 26-79].

Le deuxième aspect dans l'étude des propriétés structurales est l'étude de la variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x. La figure III.12 montre la variation de nos paramètres cristallins optimisés en fonction de la concentration x de l'alliage ternaire BeS_xSe_{1-x}. Les courbes (en utilisant la LDA ou la GGA) varient presque linéairement avec les concentrations montrant ainsi une concordance entre les calculs DFT et la loi de Végard. En effet pour tout alliage de la forme A_xB_{1-x}C, le paramètre du réseau s'écrit : *a* (A_xB_{1-x}C) = x a_{AC} + (1- x) a_{BC} où a_{AC} et a_{BC} sont les paramètres cristallins des composés binaires AC et BC, respectivement.



Figure III.12 : la variation des paramètres cristallins optimisés en fonction de la concentration x de l'alliage ternaire BeS_xSe_{1-x} , en utilisant la LDA et la GGA.

III.2.3.2. Propriétés électroniques

a- Structure des bandes

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés électroniques. La variation des gaps en fonction de la concentration est présentée sur la figure III.13. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations x pour les alliages BeS_xSe_{1-x} sont rassemblés dans le tableau III.12.

Tableau III.12: Gap direct et indirect de l'alliage BeS_xSe_{1-x} pour les différentes valeurs de la concentration x en utilisant l'LDA(a) et GGA(b), en comparaison avec d'autres travaux théoriques.

Composition x	Gap direct $Eg_{\Gamma\Gamma}$		Gap indirect Eg ₁₂	Κ
	Présent cal	Autres cal	Présent cal	Autres cal
0,1	$4.52^{\rm a}, 4.52^{\rm b}$		$2.31^{\rm a}, 2.70^{\rm b}$	
0,25	$4.64^{\rm a}, 4.71^{\rm b}$	$3.920^{\circ}, 4.6^{\circ}, 3.60^{\circ}$	$2.39^{\rm a}, 2.77^{\rm b}$	3.7 ^e
0,4	$4.78^{\rm a}, 4.95^{\rm b}$		$2.48^{\rm a}, 2.86^{\rm b}$	
0,5	$4.90^{\rm a}, 5.10^{\rm b}$	$4.116^{\circ}, 4.8^{\circ}, 3.68^{\circ}$	$2.55^{\rm a}, 2.91^{\rm b}$	$2.78^{\rm d}, 3.8^{\rm e}$
0,6	$5.04^{\rm a}, 5.25^{\rm b}$		$2.61^{\rm a}, 2.95^{\rm b}$	
0,75	$5.29^{\rm a}, 5.46^{\rm b}$	$4.258^{\circ}, 4.9^{e}, 4.0^{f}$	$2.71^{\rm a}, 3.01^{\rm b}$	4.07 ^e
0,9	5.45 ^a , 5.54 ^b		$2.80^{\rm a}, 3.07^{\rm b}$	

^cRef. [25], ^dRef. [26], ^eRef. [79], ^fRef. [42]

Le gap fondamental se trouve entre le point Γ de la bande de valence et le point X de la bande de conduction (gap indirect : Γ - X).

Nos résultats des gaps Γ -X, Γ - Γ sont en bon accord avec les autres calculs théoriques disponibles [25,26].

Pour mieux comprendre l'évolution des gaps énergétiques de ces alliages, la variation de ces gaps en fonction de la concentration a été présentée sur la figure III.13.



Figure III.13 : Variation des gaps d'énergies de BeS_xSe_{1-x} en fonction de la composition x, en utilisant l'LDA et GGA.

En peut distinguer que l'introduction du deuxième élément (1-x) implique une diminution du gap fondamental.

b- Densité d'état électronique

Nous avons présenté dans la figure III.14 les densités d'états totales (DOS) de l'alliage BeS_xSe_{1-x} en fonction des concentrations x (x=0.25, 0.5 et 0.75).



Figure III.14 : Densités d'états électroniques de BeS_xSe_{1-x} (x=0.25, 0.5 et 0.75) en utilisant la LDA et la GGA.

On remarque que les densités d'états calculées pour $BeS_{0.25}Se_{0.75}$, $BeS_{0.5}Se_{0.5}$ et $BeS_{0.75}Se_{0.25}$ sont très semblables. On peut distinguer, pour chaque DOS de ces matériaux trois régions importantes : deux régions de la bande de valence et l'autre de la bande de conduction qui sont tous décalés vers les états énergétiques supérieurs en fonction de la composition x de l'alliage ternaire.

III.2.3.3. Propriétés optiques

Les valeurs calculées de l'indice de réfraction en fonction des compositions x pour l'alliage ternaire BeS_xSe_{1-x} est représenté sur la figure III.15.

A l'aide de cette figure, nous constatons que l'indice de réfraction diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration x.



Figure III.15 : Variation de l'indice de réfraction (empirique) en fonction de la concentration x de BeS_xSe_{1-x} utilisant les approximations LDA et GGA.

La constante diélectrique ε , la susceptibilité diélectrique χ et le coefficient de réflexion R sont déterminés pour chaque modèle par l'application des formules des équations (III.7), (III.8) et (III.9) respectivement. Les résultats obtenus à partir des courbes de la fonction diélectrique et ceux calculés de façon empirique (n, ε , χ et R) pour l'alliage ternaire BeS_xSe_{1-x} sont représentés sur le tableau III.13. Qualitativement, la variation de la constante diélectrique en fonction de la composition (x) de l'alliage a la même tendance que celle de l'indice de réfraction. Ceci est dû au fait que la fonction diélectrique est calculée par la relation (III.7).

Les données expérimentales et théoriques pour ces constantes optiques, ne sont pas disponibles à l'exception de Réf. [42]. Les données de Réf. [42] sont en bon accord avec nos résultats notamment ceux déterminé avec le modèle de Moss et *al.* [53] (n₁) en utilisant la LDA, où l'écart maximal entre nos résultats et ceux de [42] est 5%, 4.82% et 4.4% pour $BeS_{0.25}Se_{0.75}$, $BeS_{0.5}Se_{0.5}$ et $BeS_{0.75}Se_{0.25}$, respectivement.

Présent cal	BeS _{0,25} Se _{0,75}		$BeS_{0,5}Se_{0,5}$		BeS _{0,75} Se ₀	25
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
n	-	2.47	-	2.44	-	2.41
3	-	6.12	-	5.94	-	5.80
χ	-	0.407	-	0.39	-	0.38
R	-	0.179	-	0.175	-	0.171
n ₁	2.28	2.2	2.25	2.17	2.21	2.15
ε ₁	5.21	4.84	5.05	4.73	4.9	4.65
χ1	0.33	0.31	0.32	0.3	0.31	0.29
R_1	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13
n ₂	2.6	2.37	2.5	2.28	2.4	2.22
ε2	6.77	5.6	6.26	5.2	5.78	4.92
χ2	0.46	0.37	0.42	0.33	0.38	0.31
R_2	0.2	0.16	0.18	0.15	0.17	0.14
n ₃	2.92	2.85	2.89	2.82	2.86	2.8
E 3	8.53	8.1	8.35	7.94	8.17	7.83
χ3	0.6	0.56	0.58	0.55	0.57	0.54
R_3	0.24	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22
Autres cal	n 2.32 ^c		2.28 ^c		2.23 ^c	
	ε 5.38 ^c		5.19 ^c		4.97 ^c	

Tableau III.13 : Résume des résultats calculés pour l'indice de réfraction n, la constante diélectrique ε et la susceptibilité diélectrique χ obtenus et calculés avec les quatre modèles pour les alliages BeS_{0,25}Se_{0,75}, BeS_{0,5}Se_{0,5} et BeS_{0,75}Se_{0,25}.

^cRef [42]

III.2.3.4. Propriétés élastiques et mécaniques

Dans le tableaux III.14 et le tableau III.15, nous montrons les valeurs calculées à pression nulle des constantes élastiques des systèmes cubiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , et quelques propriétés mécaniques telle que le module de compression β_0 (β_{01} à partir du fit de l'équation de Murnaghan, $\beta_{02}=(C_{11}+2C_{12})/3$), le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poison v respectivement.

A partir de tableau III.14 en remarque que l'alliage $BeS_{0.75}Se_{0.25}$ ayant des valeurs de C_{11} et C_{12} les plus élevées, indique leur grande résistance à la traction et au cisaillement.

Dans le deuxième tableau, les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson v en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont près de 0.25 (une valeur typique de v est 0.25 pour les matériaux ioniques), donc on note une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique pour ces trois ternaires.

	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
BeS_{0,25}Se_{0,75} Présent cal Autrescalc	141.2 ^ª ,131.92 ^b	57.54 [°] , 51.33 ^b	88ª, 80.03 ^b
BeS_{0,5}Se_{0,5} Présent cal Autres calc	146.9 ^ª , 139.34 ^b	60.05 ^ª , 54 ^b	91.46 ^ª , 84.44 ^b
BeS_{0,75}Se_{0,25} Présent cal Autres calc	154.65 [°] ,147.33 ^b	63.36 ^ª , 56.92 ^b	96.3 ^ª , 89.23 ^b

Tableau III.14 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} *et* C_{44} *pour les alliages* BeS_{0.25}Se_{0.75}, BeS_{0.5}Se_{0.5} et BeS_{0.75}Se_{0.25}.

Tableau. III.15: Valeurs des paramètres élastiques et mécaniques: B_0 (B_{01} à partir du fit de l'équation de Murnaghan, $B_{02} = (C_{11}+2C_{12})/3$), G, E et v du $BeS_xSe_{1-x}(x = 0.25, 0.5 \text{ et } 0.75)$ à l'équilibre.

	BeS _{0.25} Se _{0.75}	BeS _{0.5} Se _{0.5}	BeS _{0.75} Se _{0.25}
$B_{01}(GPa)$			
Présent cal	83.82 [°] ,77.18 ^b	89.42 ^ª ,82.22 ^b	90.95 [°] ,95.65 ^b
Exp	-	-	-
Autres cal	78.99 ^r , 78.7 ^s	82.69 ^r , 82.5 ^s , (90 ^a ,88.62 ^b) ^t	88.28 ^r , 88.1 ^s
$B_{02}(GPa)$			
Présent cal	85,42 ^ª , 78.19 ^b	89 [°] , 82.45 ^b	93,79 [°] , 87.06 ^b
G(GPa)			
Présent cal	41,81 [°] , 63.29 [°]	43,43 ^ª , 42.67 ^b	45,64 [°] , 45.21 ^b
E (GPa)			
Présent cal	107,8 [°] , 149,5 ^b	112,1 ^ª , 109,2 ^b	117,8 ^ª , 115,6 ^b
v			
Présent cal	0,289 [°] , 0,181 ^b	0,29 [°] , 0,279 ^b	0,29 ^ª , 0,278 ^b

^rRef.[25],^sRef.[82],^tRef.[26]

Le rapport calculé de B/G de Pugh [71] pour les trois composés ternaires égal à 2.04 (1.95) pour $BeS_{0.25}Se_{0.75}$, 2.04 (1.23) pour $BeS_{0.5}Se_{0.5}$ et 2.05 (1.93) pour $BeS_{0.75}Se_{0.25}$ en utilisant la LDA (GGA). Les rapports B/G sont plus supérieurs à la valeur critique (1.75), donc, leurs propriétés mécaniques sont identiques à celle d'un matériau ductile.

Les calculs faits sur les deux cas limites BeS et BeSe sont en bon accord avec les données théoriques existantes. Cependant, il est raisonnable aussi de croire que ces calculs fait en fonction de la composition (x) de Soufre prévoient le caractère ductile pour l'alliage BeS_xSe_{1-x} où les données expérimentales et théoriques ne sont pas toujours disponibles.

III.2.4. Propriétés sous l'effet de la pression

III.2.4.1. Propriétés structurales

La dépendance du volume de la maille et de la pression hydrostatique de l'alliage ternaire BeS_xSe_{1-x} (x= 0.25, 0.5 et 0.75) est représentée sur la figure III.16.



Figure III.16: Variation de volume en fonction de pression de l'alliage ternaire BeS_xSe_{1-x}

À partir de cette figure, on constate que le volume diminue d'une manière exponentielle avec l'augmentation de la pression hydrostatique. A partir de cette figure, on constate aussi que le volume de la maille diminue avec l'augmentation de la composition x de soufre.

III.2.4.2. Propriétés électroniques

L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques est lié aux changements des distances interatomiques. Ces changements conduisent à une variation dans les distributions de charge et des liaisons covalentes, et par conséquent agissent sur tous les paramètres importants tels que le gap d'énergie [18, 25, 28, 29]. Sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée sur un matériau semi-conducteur, il y a des variations remarquables dans les écarts d'énergie entre les bandes de valence et de conduction. Cette pression induit par fois à une variation dans le gap d'énergie, ce qui entraîne une influence sur le type de transition interbande [42]. Afin d'étudier les effets de la pression sur l'amplitude du gap d'énergie et sur la position du minimum de la bande de conduction de ce matériau, on examine les gaps d'énergie de bandes aux points de haute symétrie $E_{\Gamma\Gamma}$ et $E_{\Gamma X}$ choisis en

fonction de la pression hydrostatique des composés ternaires BeS_xSe_{1-x} (0<x<1). La figure III.17 représente la variation des différents gaps importants, existants dans la structure de bande de chaque composé, en utilisant les deux approximations LDA et GGA.



Figure III.17: La variation des importants gaps en fonction de la pression pour les alliages $BeS_xSe_{1-x}(0 < x < 1)$, en utilisant la LDA et la GGA.

On observe que l'énergie du gap fondamental Γ -X et celle du gap direct Γ - Γ notamment pour P>5 GPa, diminue avec l'augmentation de la pression hydrostatique pour ces composés, mais la diminution de l'énergie du gap fondamental Γ - Γ est plus lente que celle de Γ -X, donc Eg (Γ -X) reste toujours inferieur à Eg(Γ - Γ). D'autre part, la position du minimum de la bande de conduction ne change pas le long de la gamme de pression considérée (où les composés sont stables dans la phase B3), c.à.d. la nature du gap fondamental reste inchangée (absence de transition électronique du gap), on constate aussi que les énergies de gaps aux points de haute symétrie augmentent avec l'augmentation de la composition x de Sulfure.

III.2.4.3. Propriétés optiques

La figure III.18 représente la variation de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour $BeS_{0.25}Se_{0.75}$, $BeS_{0.5}Se_{0.5}$, $BeS_{0.75}Se_{0.25}$ à phase zinc blende.

Sur cette figure, on peut remarquer dans les deux parties de la fonction diélectrique, une comportement similaire pour les trois composés avant et sous pression sauf que les derniers déplacent vers les grands valeurs de l'énergie. Dans une zone de l'énergie des photons inférieure à la valeur de l'énergie de gap direct (<5 eV), la partie imaginaire est presque nulle

et la partie réelle est presque constante, ce qui confirme que l'absorption optique apparaît principalement dans la région ultraviolette.



Figure III.18: Variation de la partie imaginaire et réel de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés BeS_{0.25}Se_{0.75}, BeS_{0.5}Se_{0.5} et BeS_{0.75}Se_{0.25}.

Pour la partie imaginaire on peut remarquer un pic distinct correspondant à une valeur distincte maximale d'absorption due à des transitions directes ou indirectes dans la structure de la bande à 6.20 eV, 6.41 eV et 6.60 eV et qu'il devient sous l'effet de pression ($P\approx P_t$) 7.08 eV, 7.27 eV et 7.37 eV pour les alliages ternaires BeS_{0.25}Se_{0.75}, BeS_{0.5}Se_{0.5}, BeS_{0.75}Se_{0.25} respectivement.

La partie de $\varepsilon(\omega)$ réelle à 0 GPa, il y a un pic évident à 5.454 eV, 5.667 eV, 5,813 eV pour BeS_{0.25}Se_{0.75}, BeS_{0.5}Se_{0.5}, BeS_{0.75}Se_{0.25} respectivement. Celle est due à des transitions interbandes directes au point Γ . Par la suite, une forte réduction vient.

III.2.4.4. Propriétés élastiques et mécaniques

Nous avons tracé sur la figure III.19 les trois critères de stabilité pour BeS_xSe_{1-x} (x= 0.25, 0.5 et 0.75). On constate que le module de cisaillement *G* diminue progressivement avec la pression et devient nulle quand la pression est égale environ à Pt et par conséquent, la transition de phase se produit pour une pression P>Pt.



Figure III.19: Variation en fonction de la pression hydrostatique des critères de stabilités mécaniques K, G et G' pour BeS_xSe_{1-x} (x= 0.25, 0.5 et 0.75).

Les valeurs obtenues de la transition de phase Pt pour $BeS_{0.25}Se_{0.75}$, $BeS_{0.5}Se_{0.5}$ et $BeS_{0.75}Se_{0.25}$ sont respectivement 44.85 GPa, 47.25 GPa et 51 GPa.

Afin d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés élastiques et mécaniques des alliages BeSxSe1-x, nous avons calculé les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compression *B* (en utilisant la LDA) pour une gamme de pression allant jusqu'à 55 GPa. Par exemple. La figure III.20 présente la variation de ces constantes en fonction de la pression hydrostatique, on remarque que les constantes C_{11} , C_{12} et *B* de l'alliage BeS_{0.25}Se_{0.75}, augmentent linéairement avec l'augmentation de la pression, alors que la variation de C44 est linéaire mais un peu plus rapide.



Figure III.20: Variation en fonction de la pression hydrostatique des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compression β_0 pour BeS_xSe_{1-x} (x=0.25, 0.5 et 0.75).

On s'intéresse dans les propriétés mécaniques à déterminer le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson v dont les quelles aucuns résultats expérimentaux et théoriques existent sur l'alliage BeS_xSe_{1-x} en fonction de la composition (x). Ainsi on a étudier la variation de ces paramètres en fonction de la pression hydrostatique (voir figure III.21). La figure III.21 montre le même comportement est observé pour l'alliage BeS_xSe_{1-x} pour différents compositions (x) et que les paramètres mécaniques (G, E, v) sont augmentés en fonction de pression. Sauf que l'augmentation de module de cisaillement G et de module de Young E très sensible à la composition (x).



Figure III.21 : Variation en fonction de la pression hydrostatique des constantes élastiques et mécaniques : le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson v pour $BeS_xSe_{1-x}(x=0.25, 0.5 \text{ et } 0.75)$.

III.2.5. Conclusion

L'étude des propriétés des alliages ternaire BeS_xSe_{1-x} (x= 0.25, 0.5, 0.75) à pression nulle résulte :

> Les courbes de la variation de nos paramètres cristallins optimisés en fonction de la concentration x des alliages ternaires BeS_xSe_{1-x} montrant ainsi une concordance entre les calculs DFT et la loi de Végard qui suppose que la constante du réseau varie linéairement avec la composition de l'alliage

L' introduction du deuxième élément (1-x) implique une diminution du gap fondamental Γ -X de tel sorte que (1-x) augmente, Eg $_{\Gamma X}$ diminue et sa fait une amélioration considérable sur les propriétés optoélectroniques des alliages BeS_xSe_{1-x}.

Nous constatons que l'indice de réfraction varie linéairement et diminue avec l'augmentation de la concentration x. ➢ Les valeurs obtenues pour le coefficient de Poisson v en utilisant les deux approximations LDA et GGA sont près de 0.25, donc on note une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique pour ces trois ternaires.

➢ Le rapport calculé de B/G de Pugh [71] pour les trois alliages ternaires est plus supérieur à la valeur critique (1.75), donc, leurs propriétés mécaniques sont identiques à celle d'un matériau ductile.

➢ Le manque des travaux expérimentaux et théoriques concernant les propriétés élastiques et mécaniques pour les ces alliages, espérant bien, que nos résultats seront des futures références pour d'autres travaux.

La pression hydrostatique inférieure à la pression de transition de phase des alliages ternaires BeS_xSe_{1-x} et la concentration x de sulfure ayant des effets considérables sur la variation de déférentes propriétés physiques en étude :

> On constate que le volume diminue d'une manière exponentielle avec l'augmentation de la pression hydrostatique. Ainsi, le volume de la maille diminue avec l'augmentation de la composition x de Soufre.

On observe que la nature du gap fondamental reste inchangée (absence de transition électronique du gap), mais les énergies de gaps aux points de haute symétrie augmentent avec l'augmentation de la composition x de Soufre.

Les deux parties de la fonction diélectrique montre un comportement similaire pour les trois composés avant et sous pression sauf que les derniers déplacent vers les grandes valeurs de l'énergie. L'absorption optique apparaît principalement dans la région ultraviolette.

➤ Les critères de stabilité [61] K, G' et G sous l'effet d'une pression P vérifier les conditions de stabilité (K>0, G>0 et G'>0), et le module de cisaillement G diminue progressivement avec la pression et devient nulle quand la pression est égale environ à Pt et par conséquent, les valeurs obtenues de la transition de phase sont très proches à l'expérience.

 \triangleright Pour les différentes compositions (x) de Soufre, les constantes élastiques C₁₁, C₁₂ et β_0 augmentent monotonement avec l'augmentation de la pression et la variation de ces constants est linéaire pour des pressions inférieures à 50 GPa, alors que la variation de C₄₄ est linéaire et plus rapide.

Une augmentation considérable d'une forme exponentielle des paramètres mécaniques (G, E, v) en fonction de pression. Sauf que l'augmentation de module de cisaillement G et de module de Young E très sensible à la composition (x).

Références

[1] C. Vèrié, International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy, Montpellier, France, July 4-7, 1995; C. Vèrié, Mater. Sci. Eng., B43, 60 (1997); C. Vèrié, 8th International Conference on II-VI Compounds, Aug. 25-29, Grenoble, France, 1997.

[2] F. EL Haj Hassan, Thèse de Doctorat, Université de Metz, France, 2000.

[3] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, D.Allan Comput. Mater. Sci. 25, 478, (2002).

[4] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B. 43, 1993, (1991).

[5] J. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 45, 13244, (1992).

[6] Teter Pade, fitting of PW92 data: see the appendix of S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, Phys. Rev. B. 54, 1703, (1996), J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).

[7] J. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 33, 8800, (1986).

[8] D. M. Ceperlry, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).

[9] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B. 13, 5189, (1976).

[10] F. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30, 244, (1944).

[11] C. G. Broyden, IMA J. Appl. Math. 6, 222, (1970).

[12] G. Landwehr, F. Fischer, T. Baron, T. litz, A. Waag, K. Schüll, H. Lugauer, T. Gerhard, M. Keim, U. Lunz, Phys. Status Solidi B. 202, 645, (1997).

[13] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, G. Landwehr, J. Appl. Phys. 80, 792, (1996).

[14] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, M. Cardona, Phys. Status Solidi B. 215, 5 (1999).

[15] C. Chauvet, E. Tournié, J. P. Faurie, Phys. Rev. B. 61, 5332, (2000).

[16] O. Pagès, M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet, E. Tournié, J. P. Faurie, Phys. Rev. B. 65, 035213 (2002); O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, K. C. Rustagi, Phys. Rev. B. 70, 155319, (2004).

[17] M. H. Tsai, F. C. Peiris, S. Lee, J. K. Furdyna, Phys. Rev. B. 65, 235202, (2002).

[18] A. Berghout, Thèse de Doctorat, Université de Paul Verlaine-Metz, France, 2007.

[19] H. Lee, I- Y. Kim, J. Powell, D. E. Aspnes, S. Lee, F. Peiris, J. K. Furdyna. J. Appl. Phys. 88, 878, (2000).

[20] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, Phys. Rev. B 55, 14043, (1997).

[21] M. W. Cho, J. H. Chang, D. M. Bagnall, K. W. Koh, S. Saeki, K. T. Park, Z. Zhu, K. Higara, T. Yao, J. Appl. Phys. 85, 512, (1999).

[22] A. Zaoui, J. Phys. Condens. Matter 14, 4025 (2002); E. Pelucchi, S. Rubini, B. Bonanni, A. Franciosi, A. Zaoui, M. Peressi, A. Baldereschi, D. De Salvador, M. Berti, A. Drigo, F. Romanato, J. Appl. Phys. 95, 4184, (2004).

[23] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed, edited by R.C. Weast, D.R. Lide, M.J. Astle, W.H. Beyen, (Chemical Rubber, Boca Raton, pp. E -106 and E -110, (1990).

[24] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, Phys. Rev. B. 14, 556, (1976).

[25] Kh. Hacini, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2012.

[26] F. El.Haj, Hassan, Phys. Stat. Sol. (b), 242, 911, (2005).

[27] D. Rached, M. Rabah, N. Benkhettou, R. Khenata, B. Soudini, Y. Al-Douri, H. Baltache, Comput. Mater. Sci, 37, 292, (2006).

[28] A. Boumaza, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2014.

[29] S. Zerroug, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2014.

[30] D.B. Laks, S. T. Pantelides, Phys. Rev. B. 51, 2570, (1995).

[31] F. Drief, A. Tadjer, D. Mersi, H. Aourag, Catal. Today 89, 343, (2004).

[32] F. Ali Sahraoui et *al*, Mater. Lett. 61, 1978, (2007).

[33] D. Rached et *al*, Phys. Stat. Sol. (b), 240, 565, (2003).

[34] P. F. Yuan, Z. J. Ding, Physica B 403, 1996, (2008).

[35] S. G. Lee, K.J. Chang, Phys. Rev. B 52, 1918, (1995).

[36] S. Duman, S. Bagci, H.M Tutuncu, G.P. Srivastava, Phys. Rev. B. 73, 205201, (2006).

[37] P. E. Van Camp, V.E. Van Doren, J.L. Martins, Phys. Rev. B. 55, 775, (1997).

[38] C. A. Madu, B. N. Onwuagba, Afr. Rev. Phys, 7, 0017, (2012).

[39] S. H. Wei, A. Zunger, J. Appl. Phys. 78, 3846 (1995); S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B. 53, R10457, (1996).

[40] A. Fleszar, W. Hanke, Phys. Rev. B. 62, 2466, (2000).

[41] L. Hedin, S. Lundqvist, in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Academic, New York, 1969), Vol. 23, p. 1; A. Fleszar, W. Hanke, Phys. Rev. B. 56, 10228, (1997).

[42] I. Khan, I. Ahmad, D. Zhang, H.A. Rahnamaye Aliabad, S. Jalali Asadabadi, J. Phys. Chem. Solids, 74, 181, (2013).

[43] K. Wilmers, T. Wethcamp, N. Essar, C. Cobet, F. Richter, V. Wagner, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, Phys. Rev. B. 59, 10071, (1999).

[44] J. P. Faurie, V. Bousquet, P. Brunet, E. Tournie, J. Cryst. Growth, 184-185, 11, (1998).

[45] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, M. Cardona, J. Electron. Mater. 28, 670, (1999).

[46] A. Fleszar, Phys. Rev. B. 64, 245204, (2001).

[47] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Phys. Rev. B. 57, 2257, (1998).

[48] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima, K. Akimoto, Japan. J. Appl. Phys. 30, L1620, (1991).

[49] B. Jobst, D. Hommel, U. Lunz, T. Gerhard, G. Landwehr, Appl. Phys. Lett. 69, 97, (1996).

[50] J. Szatkoski, F. Firszt, H. Meczunska, S. Legowski, Acta Phys. Pol. A, 84, 531, (1993).

[51] Z. Charifi, H. Baaziz, N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys, 84, 273, (2004).

[52] A. Sajid, S.M Alay-E-Abbas, A. Afoq, A. Shaukat, Int. J. Mod. Phys. B, 26, 1250098, (2012).

[53] S. Pal, R. Kumar Tiwari, D. Chandra Gupta, A. Singh Verma. Journal of Materials Physics and Chemistry, 2, 20, (2014).

[54] F. Abelés, Optical Properties of Solids, North-Holland, Pblishing Company, 1972.

[55] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Hichour, H. Baltache, D. Rached, M. Rérat, Solid. State. Electro, 50, 1382, (2006).

[56] P.J.L. Hervé, L.K.J. Vandamme, J. Appl. Phys. 77, 5476, (1995).

[57] L. Guo, G. Hu, S. Zhang, W. Feng, Z. Zhang, J. Alloys. Compound, 561, 16, (2013).

[58] J. Geurts, V. Wagner, B. Weise, J.J. Liang, H. Lugauer, A. Waag, *et al.* In: D. Gershoni, editor. Proc 24th international conference on physics of semiconductor (ICPS), 68, 72, (1998).

[59] C. Becker, U. Kuüster, R. Kruse, J. Geurts, H. Lugauer, F. Fischer, *et al.* In: M. Scheffler, Z. Zimmermann, editors. Proc 23rd, international conference on physics of semiconductor (ICPS). Berlin, Singa-pore: World Scientific; p. 249, (1996). Singapore, Jerusalam: World Scientific; p. 1264, (1998).

[60] A. Sajid, A. Afaq, G. Murtaza, Chin. J. Phys, 51, 316, (2013).

[61] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, Mat. Sci. and Eng. A, 317, 263, (2001).

[62] M. Born, K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford, Clarendon, 1954.

[63] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic constants and their measurement. New York, McGraw-Hill, 1973.

[64] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, Y. X. Dong, Chin. Phys. B, 19, 076201, (2010).

[65] A. Bouhemadou, Braz. J. Phys. 40, 52, (2010).

[66] S. Boucetta, T. Chihi, B. Ghebouli, M. Fatmi, Mater Sci-Poland, 28, 347, (2010).

[67] E. Schreiber, O. L. Anderson and S. N. Schreiber, Elastic Constants and their Measurements, Mc Graw-Hill, Education, New York, 1974.

[68] S. Daoud, Int. J. Adv. Res. Phys. Sci 1, 1, (2014).
- [69] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, Comput. Mater. Sci, 35, 423, (2006).
- [70] D. Heciri, L. Beldi, S. Drablia, H. Meradji, N.E. Derradji, H. Belkhir, B. Bouhafs. Comput. Mater. Sci, 38, 609, (2007).
- [71] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823, (1954).
- [72] K. Bouamama, P. Djemia, Mod. Phys. Lett. B, 21, 249, (2007).
- [73] P. K. Jha et al, J. Phys. Chem. Solids, 59, 559, (1998).
- [74] B. I. Adebayo, S. Gironcoli, Solid State Commun, 178, 46, (2014).
- [75] G. Kalpana, B. Palanivel, R. M. Thomas, M. Rajagopalan, Physica B, 222, 223, (1996).
- [76] D. Varshney et al, J. Phys. Chem. Solids, 69, 60, (2008).
- [77] Z. Xia et al, Journal of the Chinese Chemical Society, 48, 701, (2001).
- [78]Kh. Daoud, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif, 2012.
- [79] K. Hacini, H. Meradji, S. GHemid, F. El Haj Hassan. Chin. Phys. B, 21, 036102, (2012).

CHAPITRE IV

Propriétés des alliages en couches AInQ₂

IV. Propriétés physiques des alliages en couches AInQ₂

IV.1. Introduction

Les structures en couches présentent un comportement important associé à l'anisotropie de leurs propriétés physiques. De nombreuses propriétés physiques des alliages en couches sont dominées par les caractéristiques structurales bidimensionnelles de ces matériaux. Une grande anisotropie est observée dans les propriétés mécaniques, électriques et optiques de ces matériaux [1]. La conductivité thermique est faible dans la direction perpendiculaire aux couches [2].

Notre étude s'articule sur deux volets : le premier vise l'étude des propriétés physiques des matériaux KInS₂, KInTe₂, RbInS₂ et RbInTe₂ cristallisant dans le système monoclinique en utilisant les données expérimentales de la Réf. [3] (indiquées par l'indice **xp**) comme input. Le deuxième volet vise les semiconducteurs KInS₂, KInSe₂, KInTe₂, RbInS₂, RbInSe₂ et RbInTe₂ cristallisant dans le système triclinique dont les inputs sont calculés par la même référence (indiquées par l'indice **up**). Tous les paramètres structuraux ont été optimisés à l'état fondamental.

IV.2. Méthode de calcul

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [4] est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ce code est un outil puissant pour le calcul théorique des énergies totales, les forces et les contraintes exercées sur un système atomique plus au moins complexe, ainsi que la détermination de la géométrie optimale, les structures de bandes électroniques, les spectres optiques. Ce logiciel est développé initialement par le professeur M. C. Payne [5].

Notons que le code ABINIT est n'est pas satisfait dans les calculs des structures complexes. Ses calculs sont effectués par l'utilisation de la méthode pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implanté dans le code CASTEP. Pour l'investigation des propriétés structurales, élastiques et électroniques des alliages ternaires des chalcogénures d'indium AInQ₂ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) des phases monocliniques et tricliniques, l'approximation de gradient généralisée avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [6] a été utilisée pour traiter les interactions d'échange-corrélation. De plus, les fonctionnelles hybride Heyd-Scuseria-Ernzerh of (HSE06) sont également utilisées pour rapprocher à la valeur du gap d'énergie dans les propriétés électroniques [7]. Le potentiel effectif de Kohn-Sham a été remplacé par un

pseudopotentiel ultrasoft de type Vanderbilt [8] et la configuration des états électroniques des électrons de valence pour les atomes des alliages étudiés sont: **K**: $3s^23p^64s^1$, **Rb**: $4s^2 4p^6 5s^1$, **In**: $4d^{10} 5s^2 5p^1$, **S**: $3s^2 3p^4$, **Se**: $4s^24p^4$, **Te**: $5s^25p^4$. Pour assurer des résultats très convergents et précis, l'intégration sur la zone de Brillouin (BZ) en utilisant le schéma Monkhorst-Pack [9] a été réalisée sur une grille de $3 \times 3 \times 4$ d'autre part la coupure cinétique a été fixée à 350 eV.

Les constantes du réseau d'équilibre sont déterminées à partir de l'énergie minimale globale. De plus, la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [10] permet de trouver l'énergie la plus basse et de déterminer les paramètres structuraux. Les calculs auto-cohérents atteint leur stade final lorsque: l'énergie totale du système est stable (erreur relative est moins de 5×10^{-6} eV / atome), la force ionique maximale Hellmann-Feynman à 0,01 eV / Å et la contrainte maximale à 0,02 GPa et le déplacement maximal à moins de 5×10^{-4} Å. Les constantes élastiques C_{ij} de la résistance du monocristal à une contrainte appliquée de l'extérieur ont été calculées en utilisant l'approche de la contrainte-déformation [11].

IV.3. Propriétés structurales

Les alliages isostructuraux AInQ₂ (A=K, Rb; Q=S, Se) [12, 13] se cristallisent avec 16 formules (molécules), alors que RbInTe₂ et KInTe₂ se cristallisent avec 4 formules [14] dans le groupe spatial C2/c du système monoclinique. La figure IV.1 montre une structure cristalline constituée de couches InQ₂ bidimensionnelles perpendiculaires à la direction [001] séparés par des cations A^+ .



Figure IV.1 : Représentation schématique de $1 \times 2 \times 1$ de la maille élémentaire de la structure monoclinique en couches des alliages AInQ₂ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te)

Les constantes de réseau d'équilibre obtenues (a, b et c), les angles β et le volume d'équilibre de la maille optimisés (V₀) à pression nulle dans le système monoclinique (voir Tableau IV.1). Tandis que celles optimisées dans le système triclinique sont représentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.1: Paramètres structuraux des structures monocliniques AIn Q_2 (A=K, Rb et Q = S, Te) : paramètres de maille, l'angle β et le volume de la maille élémentaire (V₀, en Å³).

Alliage		а	b	С	β	V ₀
KInS ₂	Present	11.297	11.293	15.308	100.68	1919.30
	Exp [3]	11.202	11.20	15.25	100.61	1880.34
KInTe ₂	Present	8.833	8.833	7.437	90	580.279
	Exp [3]	8.794	8.794	7.432	90	574.722
$RbInS_2$	Present	11.347	11.345	15.845	100.33	2006.69
	Exp [3]	11.305	11.309	15.845	100.26	1993.51
RbInTe ₂	Present	9.08	9.08	7.56	90	622.95
	Exp [3]	9.04	9.04	7.52	90	614.64

Tableau IV.2: Paramètres structuraux des structures tricliniques $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) : paramètres de maille (a, b et c, en Å), les angles α , β , γ (en degré) et le volume de la maille élémentaire (V_0 , en $Å^3$), et l'énergie de cohésion (E_{coh} , en eV).

System		a	В	c	А	β	γ	\mathbf{V}_0	E_{coh}
KInS ₂	Present up [3]	7.739 7.921	7.740 7.921	15.133 15.246	82.62 82.52	82.62 82.52	90.03 89.90	891.521 940.17	-4.38
KInSe ₂	Present up [3]	8.035 8.256	8.037 8.256	15.692 15.959	82.63 82.57	82.63 82.57	89.97 89.97	996.62 1069.41	-4.021
KInTe ₂	Present up [3]	7.188 7.244	7.188 7.244	7.188 7.244	104.74 105.26	104.74 105.26	119.4 118.28	279.45 287.36	-2,40
RbInS ₂	Present up [3]	7.787 7.995	7.787 7.995	15.663 15.845	82.85 82.76	82.85 82.76	90 90.02	934.864 996.76	-4,34
RbInSe ₂	Present up [3]	8.09 8.315	8.09 8.315	16.25 16.576	82.84 82.82	82.84 82.82	89.99 89.97	1046.68 1128.06	-4,02
RbInTe ₂	Present up [3]	7.31 7.416	7.31 7.416	7.31 7.416	104.45 104.90	104.45 104.90	120.06 119.06	292.649 307.32	-2,39

Nos résultats du Tableau IV.1 montrent des déviations, par rapport aux résultats expérimentaux des paramètres du réseau (a, b et c), de l'ordre de (0,84%, 0,83, 0,4)% et (0,44%, 0,44, 0,06)%, pour KInS₂ et KInTe₂, respectivement. De plus, les paramètres de

maille de RbInS₂ et RbInTe₂ sont respectivement inférieurs à (0,4, 0,3, 0)% et (0,44, 0,44, 0,53)%, par rapport aux résultats expérimentaux. Tandis que la déviation de l'angle β est inférieure à 0,06%, ce qui montre la validité de notre simulation.

Nos résultats des paramètres de réseau a, b et c du tableau IV.2 ne dépasse pas 2,7% par rapport à ceux de la réf. [3]. Ainsi, la déviation de l'angle β est inférieure à 0,8%. Ceci montre que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs disponibles : expérimentaux (Exp) et calculés (up) de Ref [3].

Les matériaux $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Te) cristallisant dans le système monoclinique; chaque cation est entouré de huit atomes de chalcogénure dans un polyèdre irrégulier, avec deux plus longues et six plus courtes distances.

Tableau IV.3 : Les longueurs des liaisons calculées (en Å) pour les alliages $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) dans les systèmes tricliniques (up) et monocliniques (xp).

Alliage	Liaison	Triclinique	e (up)	Monoclin	ique (xp)	
_		Nos calculs	Ref [3]	Present	Ref [3]	Autres travaux
$KInS_2$	K-S	3.255	3.23	3.456	3.364	3.194 [15]
	In-S	2.402	2.485	2.507	2.485	
VInSo	K So	2 225	2 224		2 200	
KIIISe ₂	K-Se	5.555	5.554		5.599	
	In-Se	2.516	2.613		2.613	
KInTe ₂	K-Te	3.741	3.739	3.753	3.739	
-	In-Te	2.75	2.863	2.870	2.863	
RbInS ₂	Rb-S	3.449	3.385	3.51	3.561	3.482[13]
	In-S	2.39	2.489	2.507	2.489	2.458[13]
RbInSe ₂	Rb-Se	3.47	3.688		3.688	3.60 [13]
	In-Se	2.51	2.63		2.63	2.573[13]
RbInTe ₂	Rb-Te	3.818	3.849	3.865	3.849	
_	In-Te	2.75	2.867	2.881	2.867	

A partir du tableau IV.3, on remarque que les écarts relatifs des courtes distances entre nos résultats et ceux de la réf. [3] sont compris entre 1,4% et 5,8% pour le système monoclinique et entre 0,03% et 6% pour le système triclinique. Tandis que cette déviation ne dépasse pas 0,8% pour les matériaux AInTe₂ (A=K, Rb). Les distances In-S, In-Te sont légèrement surestimées dans le système monoclinique avec une déviation de 0,5% et sont sous-estimées dans le système triclinique avec une déviation de 4% par rapport à celles disponibles. On peut dire que les nos résultats dans le système monoclinique corroborent très bien avec la Ref [3].

IV.4. Propriétés électroniques

Les structures de bandes électroniques calculées à partir de l'optimisation géométrique des données expérimentales et théoriques sont représentées sur les figures IV.2 et IV.3.

Les figures IV.2 et IV.3 montrent que les bandes proches au niveau de Fermi sont très ovales avec peu de dispersion. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont tous les deux situés au point Γ (0,0,0). Donc, ils sont des semiconducteurs à gap direct.



Figure IV.2 : Structure de bandes électroniques calculée le long des lignes à haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour AInQ₂ (A =K, Rb et Q=S, Te) dans le système monoclinique. Le niveau de Fermi (ligne horizontale pointillée rouge).



Figure IV.3 : Structure de bandes électroniques calculée le long des lignes à haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour AInQ₂ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te), dans le système triclinique.

Les gaps fondamentaux sont rassemblés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Valeurs du gap interdites calculées pour les alliages $AInQ_2$ (A=K, Rb, Q=S, Se, Te) utilisant le pseudopotentiel GGA-PBE et la fonction hybride HSE06 dans les systèmes monocliniques et tricliniques. (d) indique une bande interdite directe.

	Eg ^d (eV)									
	Système	monoclini	que	Systèm	e tricliniqu	e				
alliage	Nos calcules		Exp	Nos calcules		Ref[3]				
	GGA- PBE	HSE06		GGA-PBE	HSE06					
KInS ₂	2.045	3.106	3 [16]	2.593	3.620	2.391				
KInSe ₂			2.7 [16]	2.193	3.102	1.473				
KInTe ₂	1.079	2.051		2.209	2.863	0.987				
$RbInS_2$	2.102	2.87	2.8 [13]	2.65	3.206	2.097				
RbInSe ₂			2 [13]	2.248	2.768	1.474				
RbInTe ₂	1.099	2.055		1.93	2.959	1.109				

A notre connaissance, pas de résultats théoriques ou expérimentaux disponibles. Par conséquents nous pensons que nos résultats sont prédictifs.

Nos calculs du gap dans le système monoclinique fait 18% et 27% de déviation par rapport aux résultats expérimentaux pour $KInS_2$ et $RbInS_2$ respectivement. Cela est dû au fait que:

(i) Ces écarts peuvent provenir à partir de la procédure de synthèse;

(ii) La DFT standard (LDA et GGA) sous-estime généralement les valeurs du gap résultant aux effets de l'auto-interaction [17] et de la discontinuité de la dérivée spatiale de la densité [18].

Pour résoudre ce problème, nous avons calculé la valeur du gap en utilisant la fonction hybride HSE06 [7] au lieu de GGA-PBE dont les résultats sont reportés dans le tableau IV.4 avec les courbes de structure de bande (figure IV.4). Il est clair que HSE06 améliore les valeurs du gap. Concernant le système triclinique; nos résultats peuvent être considérées comme prédictives.





Figure IV.4 : Structure de bandes électroniques calculée le long des lignes à haute symétrie dans la première zone de Brillouin pour $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) dans le système monoclinique et triclinique en utilisant la fonction hybride HSE06.

Les figures IV.5 et IV.6 représentent les densités d'état totales et partielles (DOS et PDOS) dans les deux systèmes où une grande similitude entre les deux cas pourrait être constatée.





Figure IV.5 : les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Te) dans le système monoclinique.





Figure IV.6 : Les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) dans système triclinique.

Nous donnons une description détaillée des spectres DOS de $KInS_2$, que nous considérons comme exemple typique pour les autres matériaux. Les bandes de valence sont constituées de quatre régions principales: V1, V2, V3 et V4.

La région V4, situé approximativement entre -14 eV et -12 eV, est dû aux états K (3p). La région V3 résulte d'un mélange des états K (3p), In (5p) et S (3s). On remarque aussi, que la bande interdite séparant les deux régions V4 et V3 est la plus grande dans le cas de AInTe₂ due à la différence entre les paramètres du réseau cristallin et des rayons atomiques des atomes de S, Se et Te. La région V2, dont la gamme d'énergie est de -5 à -3 eV. Ceci principalement résulte des états In (5s) hybridés avec les états S (3p). La région supérieure de la bande de valence V1, située environ -3,0 eV, est principalement formé par l'hybridation des états In (5p) et S (3p) avec une petite contribution des orbitales K(3p) et K(4s). Cette hybridation suggère la présence d'une liaison chimique covalente entre les atomes In et S dans KInS₂.

La région de conduction inférieure (C) près du niveau de Fermi résulte des états s et p anti-liaison de tous les atomes constituant les alliages.

On peut observer que les électrons de K et Rb ne font presque pas de contribution autour du niveau de Fermi. Par conséquent, les propriétés électroniques sont principalement déterminées

par les couches $[InQ_2]$. Cependant, le niveau d'énergie des orbitales S (3p) est inférieur à celui des orbitales Se (4p); ceci conduit à un niveau d'énergie plus élevé de Se pour la bande de valence de KInSe₂ (RbInSe₂). Cela peut être la cause de la décroissance de la bande interdite en allant de S à Te.

Davantage, nous avons calculé les charges de Mullikan (en électrons) et les populations de liaisons sélectionnées pour les alliages AInQ₂ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) optimisés avec des données calculées (système triclinique) et expérimentales (système monoclinique) de Réf. [3]. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.5. La bande interdite plus élevée de KInS₂ et RbInS₂ comparée à celle de KInSe₂, KInTe₂, RbInSe₂ et RbInTe₂ pourrait être attribuée à l'électronégativité supérieure de S comparativement à celle de Se et Te.

Tableau IV.5 : Charges de Mulliken (Species Charge) (en électrons) et la population de liaison pour les alliages $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) dans le système monoclinique et triclinique.

Alliage		Charges de M	Aulliken	Population de liaison
		Système triclinique	Système monoclinique	
KInS ₂	K In S	0.80(2.16s,6.03p) 0.64(0.85s,1.5p) -0.72(1.86s, 4.87p)	1.06(2.09s,5.80p) 0.49(1.09s,1.43p,9.99d) -0.77(1.90s, 4.87p)	In-S: 0.68(up), 0.60(xp)
KInSe ₂	K In Se	0.55(2.21s,6.23p) 0.24(1.16s,1.60p) -0.38(1.62s,4.76p)		In-Se 0.62(up)
KInTe ₂	K In Te	0.72(2.19s,6.09p) 0.25(1.04s,1.71p) -0.48(1.91s,4.57p)	0.59(2.14s,6.27p) -0.31(1.65s,1.67p,10d) -0.14(1.56s,4.59p)	In-Te 0.43(up), 0.21(xp)
RbInS ₂	Rb In S	0.88(2.16s,5.96p) 0.58(0.91s,1.51p) -0.73(1.86s,4.87p)	1.09(2.08s,5.83p) 0.44(1.14s,1.43p,9.99d) -0.77(1.90s,4.87p)	In-S ;0.68(up), 0.62(xp)
RbInSe ₂	Rb In Se	0.64(2.2s,6.15p) 0.23(1.18s,1.60p) -0.43(1.65s,4.77p)		In-Se ;0.65(up)
RbInTe ₂	Rb In Te	0.85(2.20s,5.95p) 0.20(1.08s,1.72p) -0.52(1.92s,4.60p)	0.66(2.13s,6.21p) -0.27(1.63s,1.65p,10d) -0.52(1.92s,4.60p)	In-Te : 0.47(up) ,0.22(xp)

Nos résultats montrent que le transfert de charge est effectué en allant des espèces de métaux alcalins K et Rb aux atomes de chalcogénure S, Se, Te. Par exemple, dans l'alliage KInS₂, les électrons déplaçant de K et In à S avec du soufre gagnent 0,72 électron par atome : avec 0,80 électrons du potassium et 0,64 électron de l'indium. D'autre part, le degré de nuage d'électrons de deux atomes en liaison peut être évalué avec les populations de liaison. Puisque la population de la charge de Millikan positive est élevée; elle indique un degré élevé de covalence de la liaison [19]. Donc on peut dire que les liaisons S-In et Se-In possèdent un caractère de liaison covalente, alors qu'elles sont ioniques pour Te-In (voir tableau IV.5).

IV.5. Propriétés élastiques et mécaniques

Dans un matériau élastique qui a été soumis à une contrainte inférieure à sa limite élastique; la constante élastique est le rapport entre la contrainte unitaire (δ) et la déformation unitaire (ϵ) correspondante. Il donne un aperçu fondamental de la nature de la liaison dans le matériau, comme il est corrélé implicitement / explicitement avec de nombreuses propriétés mécaniques.

Les constantes élastiques C_{ij} qui sont égales à 21 et 13 pour le système triclinique et monoclinique respectivement ; sont fortement liées à la symétrie cristalline [8].

Nous avons d'abord utilisé la méthode contrainte-contrainte implantée dans le code CASTEP [4] pour calculer directement les constantes élastiques Cij, le module de compressibilité (B), module de cisaillement (G) et l'indice universelle (A^U) pour la maille optimisée à la fois expérimentale (système monoclinique) et calculé (système triclinique). Nous avons les utilisé pour calculer : le module de Young (E), le coefficient de Poisson (v), la vitesse longitudinale et transversale de l'onde élastique (v_1 et v_t), la vitesse moyenne (v_m) et la température de Debye (θ_D).

Connaissant B et G on peut déduire facilement le coefficient de Poisson v et du module de Young E [20] en utilisant les expressions suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} , V = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}$$
(IV.1)

La température de Debye peut être calculée à partir des propriétés élastiques. Selon Anderson [21], T_D (où Θ_D) peut être calculé à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques V_m [22]:

$$T_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m$$
 (IV.2)

$$v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^2}\right)\right]^{-1/3}$$
(IV.3)

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}}$$
(IV.4)

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$
(IV.5)

h est la constante de Plank, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_a est le nombre d'Avogadro, M est la masse moléculaire et v_l , v_t , v_m sont respectivement les valeurs des vitesses des ondes acoustiques isotropes longitudinale, transversale et moyenne.

Les résultats obtenus sont présentés sur les Tableau IV.6 et IV.7. A notre connaissance, pas de résultats soient théoriques ou expérimentaux. Par conséquent, nous pensons que nos résultats peuvent être considérés comme première prédiction théorique.

Ces deux tableaux montrent que les valeurs des constantes élastiques C_{ij} satisfont aux critères de stabilité mécanique [23] et indiquent que ces alliages examinés sont mécaniquement stables. De plus, en se basant sur les résultats du tableau IV.6; la résistance à une compression linéaire appliquée selon les directions [100], [010] et [001] où les constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} indiquent que la résistance à la déformation dans la direction [001] est plus supérieure que ceux dans les directions [100] et [010] respectivement contrairement au système triclinique (voir Tableau IV.7).

Les deux tableaux (dans les deux systèmes) montrent que les constantes élastiques C_{44} , C_{55} et C_{66} , qui mesurent la résistance aux distorsions de cisaillement [24], sont inférieures aux constantes élastiques C_{11} , C_{22} et C_{33} en indiquant que les résistances des matériaux considérés aux déformations de compression sont supérieures à leur résistance aux déformations de

cisaillement. Ce résultat confirme l'une des propriétés élastiques des structures en couches. On peut également observer que les résistances aux déformations sous compression et cisaillement dans les alliages KInQ₂ sont significativement plus élevées que celles des alliages RbInQ₂.

Les cristaux non cubiques présentent un degré élevé d'anisotropie élastique [25]. L'analyse des données présentées dans les tableaux IV.8 et IV.9 indique que nos alliages monocliniques (tableau IV.8) présentent des valeurs plus élevées d'indice universel d'anisotropie.

Tableau IV.6 : Constantes élastiques (C_{ij} , en GPa) des alliages AIn Q_2 (A=K, Rb et Q=S, Te) cristallisant dans le système monoclinique.

KInS ₂	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	
	39.83	36.44	42.60	17.27	22.68	26.09	
	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₅	C ₂₃	C ₂₅	C ₃₅	C ₄₆
	19.82	13.91	5.41	13.27	0.78	-0.01	-1.1588
KInTe ₂	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	
	20	20	51.59	12.84	12.84	6.56	
	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₅	C ₂₃	C ₂₅	C ₃₅	C ₄₆
	4.85	0.45	0.002	0.45	0.002	0.002	0.00067
RbInS ₂	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	
	19.08	22.71	22.21	9.09	5.62	20.78	
	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₅	C ₂₃	C ₂₅	C ₃₅	C ₄₆
	12.64	8.52	0.02	9.39	-2.72	-2.72	-1.2204
RbInTe ₂	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	
	28.58	28.68	52.41	14.51	14.66	10.12	
	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₅	C ₂₃	C ₂₅	C ₃₅	C ₄₆
	13.28	11.18	-0.001	11.21	-0.005	-0.05	-0.0006

C _{ij}	KInS ₂	KInSe ₂	KInTe ₂	RbInS ₂	RbInSe ₂	RbInTe ₂
C ₁₁	58.57	53.91	36.09	49.21	48.48	35.61
C ₂₂	58.06	53.93	30.01	48.72	49.10	22.63
C ₃₃	46.32	40.81	30.33	44.31	45.79	24.41
C ₄₄	18.85	15.80	12.45	17.06	15.91	10.14
C ₅₅	17.41	15.86	17.63	16.90	15.72	14.34
C ₆₆	10.78	9.04	14.55	9.29	7.97	12.66
C ₁₂	6.18	8.48	10.60	8.16	9.65	5.08
C ₁₃	13.71	15.02	11.98	16.72	18.82	5.71
C ₁₄	-1.52	-0.93	-1.61	-1.02	-1.002	-0.74
C ₁₅	0.93	0.64	-5.49	-0.29	-0.92	-6.37
C ₁₆	0.25	-0.54	4.44	0.12	-0.79	4.9
C ₂₃	13.89	14.83	8.86	16.56	19.04	5.34
C ₂₄	0.51	0.68	-1.48	-0.41	-0.83	-1.65
C ₂₅	-1.01	-0.86	-0.13	-0.85	-0.93	0.86
C ₂₆	0.66	0.65	0.54	0.67	-0.21	2.78
C ₃₄	-1.22	0.09	-1.08	-0.03	0.25	-2.16
C ₃₅	-1.19	0.1	-2.35	0.07	0.23	-4.26
C ₃₆	0.24	-0.311	0.96	-0.74	-1.70	-0.14
C ₄₅	0.24	-0.28	2.95	-0.48	-0.39	2.87
C ₄₆	-1.67	-0.9	-2.74	-1.74	-1.76	-3.42
C ₅₆	-1.71	-1.03	-1.82	-1.76	-1.78	-3.15

Tableau IV.7 : Constantes élastiques (C_{ij} , en GPa) calculées pour les monocristaux AIn Q_2 (A = K, Rb et Q = S, Se,Te) cristallisant dans le système triclinique.

Les modules élastiques, B et G, peuvent être évalués à partir des constantes élastiques monocristallines indépendantes Cij calculées en utilisant les approximations Voigt-Reuss-Hill (VRH) [26, 27]. Le module de compressibilité, le module de cisaillement avec le module de Young, le coefficient de Poisson et l'indice universelle d'anisotropie (A^U) sont présentés dans le tableau IV.8 (système monocliniques) et tableau IV.9 (système tricliniques).

Tableau IV.8 : Module d'élasticité (B, en GPa), le module de cisaillement (G, en GPa), le module de Young (E, en GPa), le coefficient de Poisson et l'indice universel d'anisotropie (A^U) calculés des alliages en système monoclinique $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Te). Les indices V, R et H font référence aux approximations Voigt, Reuss et Hill, respectivement.

Alliage	В			G			E _H	$\nu_{\rm H}$	$B_{\rm H}/G_{\rm H}$	A^{U}
	B voigt	B _{Reuss}	B _{Hill}	Gv	G _R	G _H				_
KInS ₂	23.65	23.43	23.54	18.00	15.48	16.74	40.60	0.21	1.41	0.82
KInTe ₂	11.45	10.15	10.80	12.17	10.12	11.15	24.88	0.12	0.97	1.14
$RbInS_2$	13.90	13.21	13.56	9.33	6.41	7.87	19.78	0.26	1.72	2.33
RbInTe ₂	20.11	19.08	19.59	12.79	11.29	11.44	30.37	0.25	1.71	0.53

Tableau IV.9 : Module d'élasticité (B, en GPa), le module de cisaillement (G, en GPa), le module de Young (E, en GPa), le coefficient de Poisson et l'indice universel d'anisotropie (A^U) calculés des alliages en système triclinique $AInQ_2$ (A = K, Rb et Q = S, Se, Te).

Alliage	В			G			E _H	ν_{H}	B_H/G_H	A^{U}
	B Voigt	B _{Reuss}	B _{Hill}	G _V	G _R	G _H				
KInS ₂	25.61	25.52	25.57	18.02	16.35	17.19	42.13	0.23	1.49	0.51
KInSe ₂	25.03	24.91	24.97	15.5	14.06	14.78	37.03	0.25	1.69	0.51
KInTe ₂	17.70	16.96	17.33	13.26	12.03	12.65	30.52	0.21	1.37	0.55
$RbInS_2$	25.01	24.95	24.98	15.37	13.96	14.66	36.78	0.26	1.70	0.51
RbInSe ₂	26.49	26.20	26.35	14.31	12.61	13.46	34.51	0.28	1.96	0.69
RbInTe ₂	12.77	11.53	12.15	11.86	9.93	10.89	25.16	0.16	1.12	1.08

Les valeurs calculées de Module de compressibilité des deux systèmes) pour KInS₂, KInSe₂, RbInS₂ et RbInSe₂ sont presque similaires et plus grandes que celles de KInTe₂ et RbInTe₂.

Le module de cisaillement fait partie des propriétés mécaniques, comme le montrent les tableaux IV.8 et IV.9, ses valeurs diminuent en allant de $AInS_2$ à $AInTe_2$ dans les deux systèmes : monoclinique et triclinique.

Le module de Young E mesurant le rapport entre Déformation et Contrainte dans le cas des forces de traction ; est souvent appelé simplement le module d'élasticité. Par conséquent, le module de Young peut être utilisé pour prédire l'allongement ou la compression d'un objet tant que la contrainte est inférieure à la limite d'élasticité du matériau. La deuxième loi de la thermodynamique indique qu'un matériau sous tension uniaxiale doit s'allonger en longueur, par conséquent, le module de Young E doit être non négatif pour tous les matériaux (E> 0). On observe que les résultats calculés du système triclinique sont plus supérieur que ceux calculés du monocliniques. Aussi, toutes les valeurs du module du Young sont diminuées avec le nombre atomique de chalcogènure Q.

Le coefficient de Poisson pour la plupart des cas situe entre 0,25 et 0,35. Le matériau ayant un coefficient de Poisson proche de 0.5 est donc presque incompressible. Cependant, il est rare de rencontrer des matériaux avec des coefficients de Poisson négatifs. La plupart des matériaux ayant un coefficient de Poisson dans la gamme, $0 \le v \le 1/2$. En pratique, il est très proche de 0,25 pour les matériaux ayant des liaisons ioniques, alors que la valeur du coefficient de Poisson v pour les matériaux ayant des liaisons covalentes est faible (v = 0,1).

En effet, nos résultats du coefficient du poisson montrent clairement que nos alliages ont des liaisons ioniques.

Le calcul du rapport B/G donne des informations sur la ductilité ou la fragilité du matériau. Cette valeur est utilisée comme critère empirique de ductilité si B/G >1,75, sinon le matériau peut être traité comme fragile [28]. Les rapports B/G obtenus pour KInQ₂ et RbInQ₂ indiquent le caractère « fragile ». De plus, Frantsevich et al. [29] relient le comportement ductilité/fragilité à la valeur de coefficient de Poisson v. Pour les matériaux fragiles v <1/3, sinon le matériau a un comportement ductile. Nous avons remarqué dans les tableaux IV.8 et IV.9, le calcul pour les valeurs v inférieures à 1/3, catégorisant également ces alliages comme des matériaux fragiles.

Afin d'analyser l'effet de la symétrie sur les propriétés élastique des alliages $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te), le pourcentage d'anisotropie élastique pour le module de compressibilité A_{comp} et le module de cisaillement A_{shear} dans ces matériaux ont été calculés à partir des équations suivantes [30]:

$$A_{comp} = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad A_{Shear} = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}$$
(IV.6)

La valeur de zéro correspond à une isotropie élastique complète tandis que la valeur de 100% indique l'anisotropie élastique maximale. Les valeurs calculées de A_{comp} et A_{shear} sont données dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Valeurs de l'anisotropie élastique pour le module de compressibilité A_{comp} et le module de cisaillement A_{shear} pour les matériaux $AInQ_2$ (A=K, Rb et Q=S, Se, Te) dans les systèmes monocliniques et tricliniques.

Alliage	Acc	omp	A _{SI}	hear
	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique	Triclinique
KInS ₂	0,005	0,002	0,075	0,049
KInSe ₂		0,002		0,049
KInTe ₂	0,060	0,021	0,092	0,049
RbInS ₂	0,026	0,001	0,185	0,048
RbInSe ₂		0,005		0,063
RbInTe ₂	0,026	0,051	0,062	0,089

On peut remarquer que le système triclinique présente une grande isotropie élastique en compression et en cisaillement à l'exception de RbInTe₂. C'est la raison pour laquelle les paramètres mécaniques (le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), les rapports B/G, le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson (v)) mentionnés dans les tableaux IV.8 et IV.9 des matériaux dans le système triclinique sont plus grands que ceux dans le système monoclinique. On peut alors conclure que la structure cristallographique a un effet direct sur l'isotropie.

Les vitesses de propagation longitudinales et transversales des ondes élastiques sont déterminées et la température de Debye sont rassemblées dans les tableaux IV.11 et IV.12. A partir de ces tableaux, nous remarquons que l'effet de la structure cristallographique est considérable sur les valeurs des vitesses des ondes élastiques et également sur la température de Debye. En outre, ces valeurs diminuent avec l'augmentation du nombre atomique de chalcogène.

Tableau IV.11 : les résultats de calcul de la vitesse des ondes élastiques, longitudinales (v_l en m/s), transversale (v_t en m/s) et moyenne des ondes acoustiques (v_m en m/s), respectivement et de la température de Debye (T_D en K) des alliages AIn Q_2 (A = K, Rb et Q = S, Te) dans le système monoclinique.

Alliage	$\rho(g/cm^3)$	υ_l	υ_t	$\upsilon_{\rm m}$	T _D
KInS ₂	3.257 [15]	3752.54	2267.16	2506.33	246.25
KInTe ₂	4.32 [12]	2437.21	1606.22	1758.48	153.93
RbInS ₂	3.743 <mark>[13]</mark>	2534.76	1449.97	1611.03	155.48
RbInTe ₂	4.32 [12]	2882.91	1682.70	1866.30	157.62

Tableau IV.12 : les résultats de calcul de la vitesse des ondes élastiques, longitudinales (v_l en m/s), transversale (v_t en m/s) et moyenne des ondes acoustiques (v_m en m/s), respectivement et de la température de Debye (T_D en K) des alliages AIn Q_2 (A = K, Rb et Q = S, Se, Te) dans le système triclinique.

System	$\rho(g/cm^3)$	υ_l	υ_t	υ_{m}	T _D
KInS ₂	3.257[15]	3858.49	2297.36	2543.32	249.88
KInSe ₂	4.09 [31]	3305.05	1900.97	2111.14	198.63
KInTe ₂	4.32 [12]	2813.52	1711.21	1890.46	172.90
$RbInS_2$	3.743[13]	3449.05	1979.05	2198.30	212.16
RbInSe ₂	4.537[13]	3124.65	1722.42	1919.52	178.51
RbInTe ₂	4.32 [12]	2484.67	1587.71	1744.69	147.35

A notre connaissance, pas de données expérimentales ou théoriques disponibles.

IV.6. Conclusion

Nous avons étudié des propriétés structurales, électroniques et élastiques des matériaux semiconducteurs de structure en couche $AInQ_2$ (A=K, Rb, Q=S, Se et Te) dans le système monoclinique et triclinique en se basant sur des calculs du premier principe combinée avec la fonction hybride HSE06 (pour améliorer les valeurs du gap d'énergie) implantée dans le code CASTEP dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité où nous avons conclu que :

- Les constantes de réseau obtenues sont en bon accord avec les valeurs de la littérature disponibles : expérimentales et simulées.
- Nos alliages sont mécaniquement stables.
- Les semi-conducteurs qu'on a étudiés sont à gap directe dans les deux systèmes. Par conséquent, les gaps des cristaux tricliniques AInQ₂ (A=K, Rb, Q=S, Se et Te) sont les plus grands ce qui signifier que nos alliages de la structure monocliniques sont les plus exprimés électriquement.
- Les densités totales et partielles d'états (DOS et PDOS) de nos alliages du système monoclinique sont similaires à celles du triclinique et l'effet de la structure cristallographique est observé.
- La constante élastique C_{33} qui est supérieure à C_{11} et C_{22} , indique une résistance à la déformation suivant [001] supérieure à la déformation en compression le long des directions [100] et [010] et leurs valeurs sont plus élevées dans la structure monoclinique.
- Toutes les valeurs calculées du coefficient de Poisson v sont proches de 0,25, donc une contribution ionique plus élevée à la liaison intra-atomique pour tous les alliages.
- Le rapport calculé B/G montre un comportement fragile.
- La structure a un effet remarquable sur les valeurs de la vitesse de propagation des ondes acoustiques et de la température de Debye.
- Les matériaux cristallisant dans la structure monoclinique sont caractérisés par une forte anisotropie élastique. Ainsi, mécaniquement nos alliages de la structure triclinique sont très prononcés.

Références

[1] C. Fong and M. Schlüter, "Electronic structure of some layer compounds," in Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures, ed: Springer, pp. 145-315, (1979).

[2] J. Wilson and A. Yoffe, "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties," Advances In Physics, vol. 18, pp. 193-335, (1969).

[3] Kristin Persson, LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States) (2014).

KInS₂ https://materialsproject.org/materials/mp-505412/

KInSe₂ https://materialsproject.org/materials/mp-505700/

KInTe₂ https://materialsproject.org/materials/mp-19851/

 $RbInS_2$ <u>https://materialsproject.org/materials/mp-601861/</u>

RbInSe2 https://materialsproject.org/materials/mp-31309/

RbInTe₂ https://materialsproject.org/materials/mp-22255/

[4] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, , C. J. Pickard; P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C.

Payne, J. Phys. Condens. Matter, 14, 2717-2743, (2002).

[5] M. C. Payne, M. C. Teter, M. P. Allan, D. C. Arias, T. A. Joannopoulos, J. D. "Iterative

Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics

and Conjugate Gradients", Rev. Mod. Phys., 64, 1045-1097, (1992).

[6] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, Phys. Rev. B 59, 7413, (1999).

[7] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof The Journal of Chemical Physics 124, 219906, (2006).

[8] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892, (1990).

[9] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748, (1977).

[10] T.H. Fischer, J. Almlof, J. Phys. Chem. 96, 9768, (1992).

[11] V. Milman, M.C. Warren, J. Phys. Condens. Matter 13, 241, (2001).

[12] Z. Kish Zoltan, Ph.D. Formation, Crystallographic Classification and Properties of Compounds in AI - BIII – CVI Systems. DOI: 10.13140/2.1.3086.2729, (2014).

[13] Fu Qiang Huanga, Bin Denga, Donald E. Ellisb, James A. Ibersa, Journal of Solid State Chemistry 178, 2128–2132, (2005). [14] E. R. Franke and H. Schafer, "Strukturchemie ternar;r Telluride der A1kali- und Erda1kalimetalle mit den Elementen der 3 Hauptgruppe," Z. Naturforsch., 27, No. 11, 1308, (1972).

[15] C. K. Lowe-Ma, D. O. Kipp, T. A. Vanderah, On the Crystal Structure of KInS2 –I, Chemistry Division, Research Department. Naval Weapons Center, China Lake, CA 93555 Journal of Solid State Chemistry (1990).

[16] Z.Z. Kish, E.Yu. Peresh, V.B. Lazarev, and E.E. Semrad, Systematics and the Rules of Variations in the Properties of the AIBIIIC2VI - Type Compounds, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 23(5), 777-784, (1987).

[17] J. P. Perdew and Alex Zunger, Phys. Rev. 23(No. 10), 5048, (1981).

[18] John P. Perdew and Mel Levy, Phys. Rev. Lett. 51(No. 20), 1884, (1983).

[19] A. Guechi, A. Merabet, M. Chegaar, A. Bouhemadou, and N. Guechi, "Pressure effect on the structural, elastic, electronic and optical properties of the Zintl phase KAsSn, first principles study," Journal of Alloys and Compounds, vol. 623, pp. 219-228, (2015).

[20] BY R. HILL, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate; H. H Wills Physical Laboratory, University of Bristol, 1951.

[21] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, 909, (1963).

[22] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.

[23] Gang Bao, Defang Duan, Fubo Tian, Liancheng Wang, Bingbing Liu, and Tian Cui, the journal of chemical physics 134, 034508, (2011).

[24] A. Yildirim, H. Koc, E. Deligoz, Chin. Phys. B 21, 037101.29, (2012).

[25] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, J. Am. Chem. Soc 71, 157, (1988).

[26] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Verlag und Druck, Von BG Teubner, in Leipzig und Berlin, 1928.

[27] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech 9, 49, (1929).

[28] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823, (1954).

[29] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators, Naukova Dumka, Kiev, 1983.

[30] D.H. Chung, W.R. Buessem, in: F.W. Vahldiek, S.A. Mersol (Eds.), Anisotropy in Single Crystal Refractory Compound, vol. 2, Plenum, New York, p. 217, (1968).

[31] W. J. Schafer and J. S. Gunter, "Neue ternare Telluride und Selenide der Alkalimetalle mit E1ementen der 3 Hauptgruppe," Z. Naturforsch., 31, No. 10, 1336, (1976).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Notre travail de thèse est une étude ab initio sur les propriétés physiques des semiconducteurs à large bande interdite : les alliages binaires Be(S, Se et Te), les alliages ternaires BeS_xSe_{1-x} dans leurs phases stables B3 et Mg (S, Se et Te) dans leurs phases stables B1 à l'équilibre et sous l'effet d'une pression hydrostatique. Pour ce faire, on a utilisé la DFT implémentée dans une base d'ondes planes et la méthode des pseudopotentiels implanté dans les codes ABINIT et CASTEP.

Nos valeurs de calculs concernant : les paramètres de mailles à l'équilibre, les modules de compressibilités et leurs dérivées des alliages binaires BeX et MgX (X= S, Se, Te) à une pression nulle dans les deux phases B_3 et B_1 sont en bon accord avec ceux de l'expérience et d'autres calculs théoriques disponibles. Nous avons constaté que la GGA surestime légèrement le paramètre de maille a_0 , tandis que la LDA le sous-estime.

La structure de bandes calculée pour ces alliages confirme la nature indirecte de la bande interdite. Les résultats obtenus des gaps fondamentaux sont sous-estimés considérablement par rapport à celles déterminées expérimentalement.

Bien que la GGA améliore légèrement le gap fondamental, mais il reste toujours inférieur à celui de l'expérience. Ce faire est un défaut bien connu dans la DFT, qui doit être utilisée avec précaution, dans l'étude des états excités. Nos résultats sont en bon accord avec les calculs théoriques. La constante élastique unidirectionnelle C_{11} est plus grande que C_{12} et C_{44} , donc, ces alliages présentent une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux déformations pures de cisaillement ainsi pour les paramètres mécaniques (B, G, E, v et θ_D) en utilisant la LDA sont légèrement supérieurs à celles calculées en utilisant la GGA. Les résultats de la LDA sont les plus proches aux autres calculs précédents que ceux de la GGA et par conséquent ces quantités diminuent avec l'augmentation du nombre atomique de l'anion. La plupart des résultats de ces paramètres sont nouveaux et servent comme des prédictions surtout pour des pressions non nulle.

Nous avons étudié aussi l'effet de la pression hydrostatique sur ces propriétés, où nous avons constaté que le volume de la maille diminue pour atteindre sa valeur minimale rapidement avec l'augmentation de la pression hydrostatique qui doit être inférieure à la pression de transition de la phase stable.

113

L'indice de réfraction ou le coefficient diélectrique est inversement proportionnel à l'énergie de la bande interdite (n~1/Eg).

Les constantes élastiques croissent presque linéairement avec l'augmentation de la pression hydrostatique en causant une augmentation des paramètres mécaniques de BeX à l'exception des alliages à base de Magnésium.

Les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales, transversales et moyennes, la température de Debye des alliages BeX, BeS_xSe_{1-x} et MgX croissent presque linéairement avec l'augmentation de la pression hydrostatique.

En ce qui concerne les alliages en couches AInQ₂ (A=K, Rb et Q= S, Se, Te), nos calculs ab initio des paramètres de maille s'accordent bien avec les résultats expérimentaux. L'analyse de la structure de bande et la densité d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) montre que les alliages ternaires chalcogénures à base d'indium AInQ₂ sont des semiconducteurs à large bande interdite directe. Les constantes élastiques du tenseur d'élasticité C_{ij} sont prédites pour ces cristaux en système monoclinique et triclinique. Les C_{ij} calculées pour tous les alliages dans les deux systèmes obéissent aux critères de stabilité mécanique. Les alliages dans le système monoclinique sont caractérisés par une anisotropie élastique très prononcées causant une influence sur l'ensemble des propriétés mécaniques étudies. Selon les critères empiriques de Pugh, les deux alliages sont fragiles.

Enfin, nous pensons que notre étude sur ce type d'alliages laisse les portes de la recherche grandes ouvertes pour étudier d'autres propriétés physiques en visant ce type d'alliages afin de valider nos résultats prédictifs. Notons à titre d'exemples : les propriétés acoustiques et thermodynamiques.

114

Résumé de la thèse de doctorat

Présentée par

Belgoumri Ghania

ملخص

في هذه الاطروحة وظفنا نظرية دالية الكثافة (DFT) من أجل دراسة الخصائص البنيوية, الالكترونية, البصرية, المرونية و الميكانيكية لسبانك أشباه النواقل (BeX,MgX, BeSxSe1-x, KInX2, RbInX2) مع S,Se,Te=X وذالك باستعمال البرنامجين "ABINIT المحالية المسبانك تم دراستها في الحالة الأساسية و تحت الضغط بالإضافة الى أن السبائك الثلاثية KINS2, RbInX2 درست في طورين Triclinique وMonoclinique . بناءا على ذالك فان بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات المتحصل عليها بينت بأن السبائك المرين Kinsz, RbinX2 . بناءا على ذالك فان بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات المتحصل عليها بينت بأن السبائك Kinzy, BeSxSe1-x . وناءا على الك فان بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات المتحصل عليها بينت بأن السبائك Kinx2, RbinX2 . وذلك فان بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات المتحصل عليها بينت بأن السبائك المرين KinX2, BesxSe1-x . وناءا على الك فان بنية عمابات الطاقة و كثافة الحالات المتحصل عليها بينت بأن السبائك الالاتية و KinX2, RbinX2 . وناما موصلات غير مباشرة مع فجوة واسعة و العمل سبائك أشباه الموصلات الثلاثية مو مرين KinX2, RbinX2 . و معاشرة موصلات علي مالكريانية للسبائك المدروسة متأثرة بقوة تحت تأثير الضغط و أن

Résumé

Dans cette thèse, on a employé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et mécaniques des alliages semiconducteurs (BeX et MgX, BeS_xSe_{1-x}, KInX₂ et RbInX₂ avec X=S, Se, Te) en utilisant deux codes de calcul dits « ABINIT et CASTEP ». Ces matériaux sont étudiés à l'état fondamental et sous pression. Davantage, les alliages ternaires KInX₂ et RbInX₂ sont étudiés dans les deux phases : monoclinique et triclinique. En effet, les structures de bandes et les densités d'états « DOS » obtenus montrent que les alliages binaires BeX et MgX et les alliages ternaires BeS_xSe_{1-x} sont des semi-conducteurs à large bande interdite indirecte. Par contre les alliages semi-conducteurs ternaires KInX₂ et RbInX₂ sont à gap direct soit dans la phase monoclinique ou triclinique. Les propriétés physiques des alliages étudiés sont fortement influencées par l'effet de pression et que l'ensemble de ces matériaux sont fragiles à l'exception de BeX qui sont ductiles. En général, nos résultats sont en bon accord avec les résultats disponibles.

Abstract

In this thesis, density functional theory (DFT) has been used to study the structural, electronic, optical, elastic and mechanical properties of semiconductor alloys (BeX and MgX, BeS_xSe_{1-x}, KInX₂ and RbInX₂ with X = S, Se, Te) using two codes "ABINIT and CASTEP". These materials are studied in the ground state and under pressure as well. Furthermore, the KInX2 and RbInX2 ternary alloys are studied in both the monoclinic and triclinic phases. In fact, the band structures and the "DOS" state densities obtained show that the BeX and MgX binary alloys and the BeSxSe1-x ternary alloys are indirect gap semiconductors. On the other hand, the ternary semiconducting alloys KInX₂ and RbInX₂ have a direct gap either in the monoclinic or triclinic phase. The physical properties of the alloys studied are strongly influenced by the pressure effect and all these materials are fragile except the BeX which are ductile. In general, our results are in good agreement with the available results.