

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de 08 Mai 1945-Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Bouakkaz Aya

**Etude des propriétés structurales, électroniques, et élastiques des
chalcogénures alcalino-terreux : CaX , CdX et $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{X}$**

(X:S,Se,Te)

Sous la Direction de :

Dr. Ellagoune Bariza

septembre 2020

Remerciement

Avant tout, je remercié Dieu le tout puissant. C'est grâce à lui que j'ai eu la force pour accomplir ce travail.

*J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à mon encadreur
Pr : **Ellagoune Bariza** pour avoir supervisionner la réalisation de ce travail, pour ses précieux conseils, ses incessants encouragements et en particulier sa grande disponibilité tous pour mener à bien mon travail.. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a témoignée.*

Je tiens également à remercier le président de jury et aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

À la source de mon existence, à mes chers parents, que je gratifie d'abnégation et de dévouement ; que je remercie d'avoir imprégné en moi l'importance de l'éducation et du savoir, et de m'apprendre que le choix le plus difficile est souvent le plus aboutissant.

Je n'oublie pas mes frères et sœurs, ainsi que mes camarades et amis (ies), avec lesquels(elles) j'ai partagé les meilleurs moments durant mon cursus, mais aussi les moments les plus difficiles, qui resteront gravés dans le livre des souvenirs.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédié ce travail

*Aux personnes les plus chères dans ma vie : **ma mère et mon père**, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.*

*A mes chères sœurs : **Souria, Marwa et Nadjah**, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la réalisation de ce travail.

A Tous ceux que j'aime.

AyaBouakkaz

Abstract

In this work, we examined the structural, electronic and elastic properties of the binary compounds CaX (S, Se, Te), CdX (S, Se, Te) and their alloys $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ (X: S, Se, Te), Using the linear and augmented plane wave FP-LAPW method in the framework of the functional theory of DFT density applied in Wien2k code.

For the structural and elastic properties, the approximation used is the generalized gradient WC-GGA, and for the electronic properties in addition to WC-GGA, the mBj approximation was used.

The study of the structural properties of the binary compounds CaX (X:S, Se, Te) and CdX (X:S, Se, Te) showed that the results of the structural parameters agree well with other theoretical and experimental work.

The study of their banding structures showed that CaX (X:S, Se, Te) has an indirect gap, and that CdX (X:S, Se, Te) has a direct gap and the calculated values for these gaps are well in agreement with the data available in the literature.

The new study of the alloy $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ (X: S, Se, Te) showed that it is stable in the rock salt phase, has a direct gap, is solid and is mechanically stable and that the alloy $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ is the most hard and has a large gap compared to the alloys $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ and $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$.

Keywords:

$Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ (X: S, Se, Te), DFT, structural, elastic and electronic properties.

ملخص:

الهدف من عملنا هو دراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية و المرونية للمركبات الثنائية CaX (X : S, Se, Te) و CdX (X : S, Se, Te)، وكذلك السبائك الثلاثية $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ (X : S, Se, Te) باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) و التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة الوظيفية (DFT) المدمجة في برنامج الحساب *Wien2K*.

استعملنا تقريب التدرج المعمم (WC-GGA) لدراسة الخصائص البنيوية و المرونية و الالكترونية، أما بالنسبة لدراسة الخصائص الالكترونية استعملنا أيضا تقريب (mBj).

دراسة الخصائص البنيوية للمركبات الثنائية CaX (X : S, Se, Te) و CdX (X : S, Se, Te) تبين أن نتائج المعاملات البنيوية المتحصل عليها متقاربة جدا مع النتائج التجريبية و النظرية للبحوث المنجزة.

كذلك دراسة بنية عصابات الطاقة لهذه المركبات تبين أن المركب $CaX(X : S, Se, Te)$ يمتاز بوجود فجوة غير مباشرة، بينما المركب $CdX(X : S, Se, Te)$ يمتاز بوجود فجوة مباشرة، و القيم المحسوبة لهذه الفجوات متطابقة إلى حد كبير مع النتائج التجريبية.

بالنسبة للسبائك أو المركب الثلاثي الجديد $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X : S, Se, Te)$ ، تبين الدراسة بأن هذه السبائك مستقرة في طور الصخر الملحي، و تتميز بوجود فجوة مباشرة. تعتبر هذه السبائك أيضا صلبة و مستقرة ميكانيكيا. و تعتبر السبيكة $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ الأكثر صلابة و ذات فجوة أكبر مقارنة بالسبيكتين $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ و $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$.

الكلمات المفتاحية :

$Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X : S, Se, Te)$ ، DFT ، الخصائص البنيوية، الالكترونية و المرونية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés binaires $CaX(X : S, Se, Te)$, $CdX(X : S, Se, Te)$ et de leurs alliages $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X : S, Se, Te)$, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées $FP-LAPW$ dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code Wien2k.

Pour les propriétés structurales et élastiques, l'approximation employée est celle du gradient généralisé $WC-GGA$, pour les propriétés électroniques en plus $WC-GGA$, l'approximation mBj est utilisée,

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires $CaX(X : S, Se, Te)$ et $CdX(X : S, Se, Te)$, a montré que les résultats des paramètres structuraux concordent bien avec les autres travaux théoriques et expérimentaux.

L'étude de leurs structures de bande a montré que $CaX(X : S, Se, Te)$ est à gap indirect, et que $CdX(X : S, Se, Te)$ est à gap direct et les valeurs calculées de ces gaps sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature.

L'étude de nos nouveaux alliages $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X : S, Se, Te)$ a montré qu'ils sont stables dans la phase rocksalt, ils sont à gap direct, ils sont durs, rigides et mécaniquement stables et que l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ est le plus dur et possède un large gap par rapport aux $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ et $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$.

Mots clés :

$Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X : S, Se, Te)$, DFT , Propriétés structurales, élastiques et électroniques.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références de l'introduction.....	4
Chapitre I : Généralités sur les matériaux de l'étude	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Rappel bibliographique sur les propriétés des deux composés de l'étude CaX, CdX(X: S; Se; Te)	
I.2.1. Identification de la structure cristalline du composé CaX(X = S; Se; Te).....	5
I.2.2. Identification de la structure cristalline du composé CdX(X=S,Se,Te).....	6
I.2.3. Configuration électronique des composés CaX et CdX.....	7
I.3. Description des structures cristallographiques des composés CdX et CaX	
I.3.1. Description de la structure rock-salt NaCl (B1)	9
I.3.2. Description de la structure cristallographique zinc blende (ZnS).....	10
I.4. Définition de la première zone de Brillouin des structures des composés CdX et CaX	
I.4.1. Définition.....	11
I.4.2. Les points de haute symétrie	12
I.4.3. Les lignes de hautes symétries	12
I.5. Travaux antérieurs sur les composés de l'étude.....	12
Références de chapitre I	16
Chapitre II : Notions théoriques et méthodes de calcul	
II.1 Introduction.....	18
II.2 Équation de Schrödinger d'un solide.....	19
II.3 Les approximations de simplifications pour résoudre l'équation de Schrödinger	
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	20
II.3.2 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock	
II.3.2.1 Approximation de Hartree.....	21
II.3.2.2 Approximation de Hartree-Fock.....	22
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	23
II.4.1.1 Premier théorème.....	23
II.4.1.2 Deuxième théorème.....	24

II.4.2	Approche de Kohn-Sham.....	24
II.4.3	Résolution des équations de Kohn-Sham.....	25
II.4.4	Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	26
II.4.4.1	Approximation de la Densité Locale (LDA)	26
II.4.4.2	Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	27
II.4.4.2.1	Approximation GGA-PBE.....	27
II.4.4.2.2	Approximation GGA-WC.....	28
II.4.4.3	Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié mbj.....	28
II.5	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	29
II.5.1	Méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
II.5.2	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées(LAPW).....	31
II.5.3	Méthode (APW + lo)	32
II.5.4	Principe de la méthode FP-LAPW.....	32
II.6	Code de calcul.....	33
Références de chapitre II.....		36
CHAPITRE III : Résultats et discussions		
III.1	Introduction	39
III.2	Théorie des alliages	
III.2.1	Définition d'un alliage	39
III.2.2	Classification des alliages.....	39
III.2.2.1	Alliage binaire.....	39
III.2.2.2	Alliage ternaire	39
III.2.3	Expressions des propriétés physiques des alliages de types $A_xB_{1-x}C$	40
III.2.3.1	le paramètre de maille des alliages ternaires	40
III.2.3.2	le gap énergétique des alliages ternaires	41
III.3	Détails de calcul.....	41
III.3.1	Conception de cellules unitaires	42
III.4	Résultats et discussions	
III.4.1	composés binaires	42
III.4.1.1	Etude de la stabilité de phase	42
III.4.1.2	Propriétés structurales	45
III.4.1.3	Propriétés électroniques.....	48
III.4.1.3.1	Structures des bandes	48

III.4.1.3.2 Densité d'états	52
III.4.2 composés ternaires.....	62
III.4.2.1 Détails de calcul.....	62
III.4.2.2 Etude de la stabilité de phase	62
III.4.2.3 Propriétés structurales	62
III.4.2.3 Propriétés électroniques.....	64
III.4.2.3.1 Structures de bandes.....	64
III.4.2.3.2 Densité d'états	66
III.4.2.3.3 Le gap énergétique.....	73
III.4.2.3.3.1 Les gaps directs et indirects de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}X$ ($X =$ S, Se, Te) pour les concentrations $x = (0.25, 0.75)$	73
III.4.3 Propriétés élastiques.....	74
III.4.3.1 Rappel théoriques sur Les constants élastiques.....	74
III.4.3.2 Détails de calcul.....	76
III.4.3.3 Résultats et discussion	76
Références de chapitre III.....	81
Conclusion générale.....	84

Listes des figures

Figure I.1. Structure cristalline rocksalt (NaCl) :(a) CaS, (b) CaSe, (c) CaTe).	6
Figure I.2. Structure cristalline Zinc Blende (ZnS) :(a) CdS, (b) CdSe, (c) CdTe).	7
Figure I.3. Structure du type chlorure de sodium NaCl (B1).	9
Figure I.4. Structure cubique du Zinc Blende ZnS (B3).	11
Figure I.5. Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie dans la structure : a -rocksalt, b- zinc blende	11
Figure II.1. Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	26
Figure II.2. Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin S de rayon R_{mt} (I) et en une région interstitielle (II).	30
Figure II.3. Organigramme des programmes du code Wien2k.	35
Figure III.1. la variation de l'énergie totale en fonction du volume de $CaX(X :S,Se,Te)$, calculée par l'approximation $GGA(WC)$: a) pour S, (b) Se,(C) Te	43
Figure III.2 la variation de l'énergie totale en fonction du volume de $CdX(X :S,Se,Te)$, calculée par l'approximation $GGA(WC)$: a) pour S, (b) Se,(C) Te	44
Figure III.3. La structure de bande des composés CaX et $CdX(X = S, Se, Te)$ dans la phase rocksalt et zinc blende respectivement, en utilisant les approximations : (a) $GGA-WC$ et (b) mbj .	50
Figure III.4. La densité d'état totale du CaS dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	53
Figure III.5. La densité d'état totale du CaS dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	53
Figure III.6. La densité d'état totale du CaS dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	54
Figure III.7. La densité d'état totale du $CaSe$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	54

Figure III.8. La densité d'état totale du $CaSe$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .	55
Figure III.9. La densité d'état totale du $CaSe$ dans la structure rocksalt, l'atome « Se » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .	55
Figure III.10. La densité d'état totale du $CaTe$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .	56
Figure III.11. La densité d'état totale du $CaTe$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .	56
Figure III.12. La densité d'état totale du $CaTe$ dans la structure rocksalt, l'atome « Te » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .	57
Figure III.13. La densité d'état totale du CdS dans la structure Zinc Blende en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .	57
Figure III.14. La densité d'état totale du CdS dans la structure Zinc Blende l'atome, « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .	58
Figure III.15. La densité d'état totale du CdS dans la structure Zinc Blende, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	58
Figure III.16. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .	59
Figure III.17. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	59
Figure III.18. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende, l'atome « Se » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	60
Figure III.19. La densité d'état totale du $CdTe$ dans la structure Zinc Blende en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	60
Figure III.20. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	61
Figure III.21. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende, l'atome « Te » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .	61
Figure III.22. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) calculée par l'approximation $GGA(WC)$: (a) pour S , (b) Se , (c) Te .	63

Figure III.23. La structure de bande de $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation: (a) $GGA(WC)$, (b) mbj	65
Figure III.24. La structure de bande de $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation: (a) $GGA(WC)$, (b) mbj	65
Figure III.25. La structure de bande de $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation: (a) $GGA(WC)$, (b) mbj	66
Figure III.26. La densité d'état totale du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj	67
Figure III.27. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la structure rocksalt l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj	67
Figure III.28. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la structure rocksalt l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mBj	68
Figure III.29. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj .	68
Figure III.30. La densité d'état totale du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj	69
Figure III.31. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj .	69
Figure III.32. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la structure rocksalt, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj .	70
Figure III.33. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la structure rocksalt, l'atome « Se » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj .	70
Figure III.34. La densité d'état totale du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj .	71
Figure III.35. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj .	71
Figure III.36. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans la structure rocksalt, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj .	72
Figure III.37. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans la structure rocksalt, l'atome « Te » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mbj .	72

Liste des tableaux

Tableau I.1. Classification des éléments de l'étude(en gras).	8
Tableau I.2. Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.	8
Tableau I.3. Paramètres cristallins dans la structure NaCl des composés CaX	10
Tableau III.1. Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés binaires CaX ($X = S, Se, Te$) par l'approximation GGA-WC dans la phase rocksalt.	46
Tableau III.2. Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés binaires CdX ($X = S, Se, Te$) par l'approximation GGA-WC dans la phase Zinc Blende.	47
Tableau III.3. Les Valeurs des gaps d'énergies indirects et directs des composés CaX et CdX ($X = S, Se, Te$) par les deux approximations : GGA-WC et <i>mbj</i> dans la phase rocksalt et Zinc blende respectivement.	51
Tableau III.4. Le paramètre du réseau a_0 et le module de compressibilité B_0 pour l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) dans la phase rocksalt par l'approximation GGA(WC).	64
Tableau III.5. Les gaps directs de l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) par les deux approximations GGA(WC) et <i>mbj</i> .	73
Tableau III.6. Constantes élastiques, module de compressibilité B de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}S$ pour les concentrations 0, 0.75 et 1.0.	76
Tableau III.7. Constantes élastiques, module de compressibilité B de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}Se$ pour les concentrations 0, 0.75 et 1.0.	77
Tableau III.8. Constantes élastiques, module de compressibilité B de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}Te$ pour les concentrations 0, 0.75 et 1.0.	78
Tableau III.9. Le facteur d'anisotropie A , le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν), les modules de cisaillement de Reuss (G_R), de Voigt (G_V) et Hill (G_H) de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}X$ ($X = S, Se, Te$).	79

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'étude des propriétés fondamentales des matériaux solides cristallins ou amorphes sont traitées par la physique du solide qui constitue une base théorique dans les sciences des matériaux, ceci lui a confié un rôle important dans le développement industriel actuel [1].

Les technologies nouvelles nécessitent des travaux de recherche destinés à la création de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques améliorées afin d'être sélectionnés et bien choisis dans le domaine d'application désiré [2].

Ces dernières années sont marquées par un progrès énorme effectué dans la technologie des semi-conducteurs et surtout ceux de la classe II-VI, à cause de leurs applications potentielles telles que les sources lasers, les sources de lumière blanche, les détecteurs UV et l'électronique de puissance [3]. Aussi ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques qui entrent dans les dispositifs d'informatiques et de télécommunications...etc. [4].

Plus particulièrement les chalcogénures alcalino-terreux du groupe II-VI occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux et ont suscité l'intérêt de beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux, en raison de leur utilité technologique et de leurs remarquables propriétés physiques [5, 6,7].

[8], ils ont des applications potentielles dans le domaine des diodes électroluminescentes (LEDs) et des diodes laser (LDs) [9].

Dans ce contexte la formation d'alliages en combinant au moins deux composés différents ayant des propriétés physiques différentes dans leurs phases cristallographiques correspondantes est l'une des procédures les plus simples mais en même temps les plus efficaces pour la fabrication de nouveaux matériaux qui peuvent avoir des propriétés intermédiaires ou complètement différentes de celles des composés mères [10].

Dans la formation de nouveaux matériaux le problème réside dans la validation de l'utilisation de ces derniers dans l'industrie. Pour cela il faut s'assurer d'abord de la qualité des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques, mécaniques...etc du matériau en question. En fait ces propriétés sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent, alors les résultats expérimentaux ou théoriques trouvés seront par

Introduction générale

la suite incorporés dans des calculs de modélisation et de simulation basés sur le développement de théories et de méthodes de calculs.

Parmi ces méthodes, les calculs Ab-initio représentent un outil très réussi offrant des résultats de prédiction pour l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où les expériences sont très coûteuses ou même irréalisables [2,11].

On cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées du potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes ab-initio les plus précises, utilisée dans le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2].

En fait ces semi-conducteurs et leurs hétéro-structures sont bien connus pour former des alliages avec une bande interdite fondamentale directe sur la majeure partie de la gamme de composition de l'alliage avec des coefficients d'absorption élevés [12] et la plupart d'entr'eux cristallisent dans la phase rocksalt dans les conditions normales[13] comme ils peuvent .

Ces alliages prennent des formes ternaires, quaternaires ou autres, si on parle de ternaires, ils peuvent être anioniques de type AB_xC_{1-x} ou cationiques de type $A_xB_{1-x}C$ caractérisés par le coefficient stœchiométrique x .

Concernant l'alliage ternaire $Ca_xCd_{1-x}(S, Se, Te)$, il illustre l'exemple parfait d'alliages regroupant les matériaux à fort contraste optique, électronique, et qui sont bons candidats prometteurs dans diverses applications [14,15, 11].

En fait, il est le résultat de la combinaison des composés CdX ($X = S, Se, Te$) cristallisant dans la phase Zinc-blende et du composés CaX ($X = S, Se, Te$) cristallisant dans la phase Rocksalt, alors l'alliage ternaire $Ca_xCd_{1-x}X$ ($X = S, Se, Te$).

Pour cela l'objectif essentiel de notre étude est de prédire les propriétés structurales, électroniques, et élastiques de ces nouveaux alliages $Ca_xCd_{1-x}X$ ($X = S, Se, Te$), avec la concentration $x = 0.75$ du dopant dans sa phase la plus stable, afin de définir avec précision le domaine de leurs futures applications.

Alors l'objectif de notre étude est considéré comme original, car à notre connaissance et jusqu'à présent aucune étude théorique ni expérimentale de cet alliage n'a été faite.

Introduction générale

On rappelle que les résultats sont obtenus en menant une étude théorique basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le code WIEN2k.

Suite à cette introduction on présente dans le premier chapitre une description des matériaux de l'étude et de leurs propriétés physiques générales.

Le deuxième chapitre est consacré à un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, les approximations utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation, le principe de la méthode utilisée FP-LAPW et le code WIEN2k.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de calcul des propriétés structurales, électroniques et élastiques des chalcogénures CaX , CdX ($X = S, Se, Te$) et de l'alliage ternaire $Ca_{0.75}Cd_{1-0.25x}(S, Se, Te)$ ainsi que leurs interprétations.

Enfin, les résultats importants obtenus durant la réalisation de ce mémoire sont regroupés dans la conclusion générale.

Références

- [1] Physique du solide, Wikipédia, https://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_du_solide, (02 mars 2019).
- [2] CHELLI, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [3]Dissanayake, A.S., Huang, S.X., Jiang, H.X.,and Lin, J.Y., Phys. Rev. B 44,13343, ,(1991).
- [4] Le chiffre d'affaires mondial des semi-conducteurs a augmenté de 13,4 % en 2018 grâce au marché des puces, Développez, <https://www.developpez.com/actu/240219/>, (02 mars 2019).
- [5] Eisen, Y., and Shor, A., J. Cryst. Growth, 1302, 184-185, (1998).
- [6] Melnikov, A. A., J. Cryst. Growth 19, 6637, (1999).
- [7] Vèrié, C. *International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy*. Montpellier, France, July 4-7, (1995).
- [8] Benkaddour, I., Thèse de doctorat, Université Djilali Liabes, Sidi Belabbes, (2015).
- [9] Haase, M. A., Qiu, J., DePuydt J. M., and Cheng, H., Blue-green laser diodes, Appl. Phys. Lett., 59, 1272-1274, (1991)
- [10] Bhattacharjee, R., and Chattopadhyaya, S., Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds, Materials Chemistry and Physique, 199, 295-312, (2017).
- [11] Pisani, C., Dovesi, R., and Roetti, C. *Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystalline systems*. Springer- Verlag, (1986).
- [12] Akinci, Ö. Gürel, H. H., and Ünlü, H., Semi-empirical tight binding modelling of CdSTe/CdTe, ZnSSe/ZnSe and ZnSSe/ CdSe heterostructures, Thin Solide Films, 517, 2431-2437, (2009).
- [13]Boudouani, M., Mémoire de master. Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen, (2017).
- [14] S. Adachi, Properties of Group-IV, IIIeV and IIeVI Semiconductors, John Wiley&Sons Ltd, 2005.
- [15]Waag, A., Fischer, F., Lugauer, H. J. ,Litz,Th., Laubender. J., Lunz, U., Zehnder, U., Ossau, W.Gerd, T., Moller, M., and Landwehr, G., J. Appl. phys.80, 792, (1996)

Chapitre I
GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX DE
L'ÉTUDE

I.1 Introduction :

Les semi-conducteurs de la classe *II-VI*, ont suscité un intérêt considérable du point de vue expérimental et théorique [1], ceci est dû à leurs applications technologiques potentielles allant de la région spectrale bleue à la région de l'ultra-violet proche [2]. Ils sont caractérisés par une large bande interdite [3], et la plupart d'entr'eux et en particuliers ceux du groupe *IIA-VIA* cristallisent dans la structure Rocksalt (NaCl) [4] et ceux du groupe *IIB-VIA* cristallisent dans la structure Zinc blende dans les conditions normales [5]. Ce type de semi-conducteurs possède des liaisons qui deviennent de plus en plus ioniques à cause du transfert de charge électronique de l'atome du groupe *II* à celui du groupe *VI*[6]. Ceci favorise leur utilisation dans les dispositifs optoélectroniques, et dans les couches minces [7].

Aussi ces composés ont un intérêt tout à fait remarquable vu la simplicité de leur synthèse et les bons résultats optiques obtenus [8].

Ce premier chapitre, engendre un rappel bibliographique sur les propriétés physiques générales des chalcogénures à base de cadmium et de calcium, la description de la structure cristalline rocksalt ainsi que la structure cristalline Zinc blende, enfin quelques travaux antérieurs réalisés sur ces composés.

I.2 Rappel bibliographique sur les propriétés des deux composés de l'étude CaX, CdX(X = S; Se; Te)

I.2.1. Identification de la structure cristalline du composé CaX(X = S; Se; Te)

La famille des chalcogénures alcalino-terreux notés AEC qui veut dire Alkaline–Earth Chalcogenides avec AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C (S, Se, Te, O). Cette famille forme un groupe important des semi –conducteurs et spécialement la forme des chalcogénures de calcium (CaX) qui a fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherche, soit par des mesures expérimentales ou par des calculs théoriques [1]. Les composés CaS, CaSe, et CaTe Cristallisent dans la structure rocksalt [9]. Remarquant que la plupart des composés *II-VI*, quand ils sont comprimés à haute pression, transitent de la structure tétraédrique à la structure NaCl [10]. Ainsi le composé CaX sera étudié dans la phase NaCl. Voir fig. **I.1**.

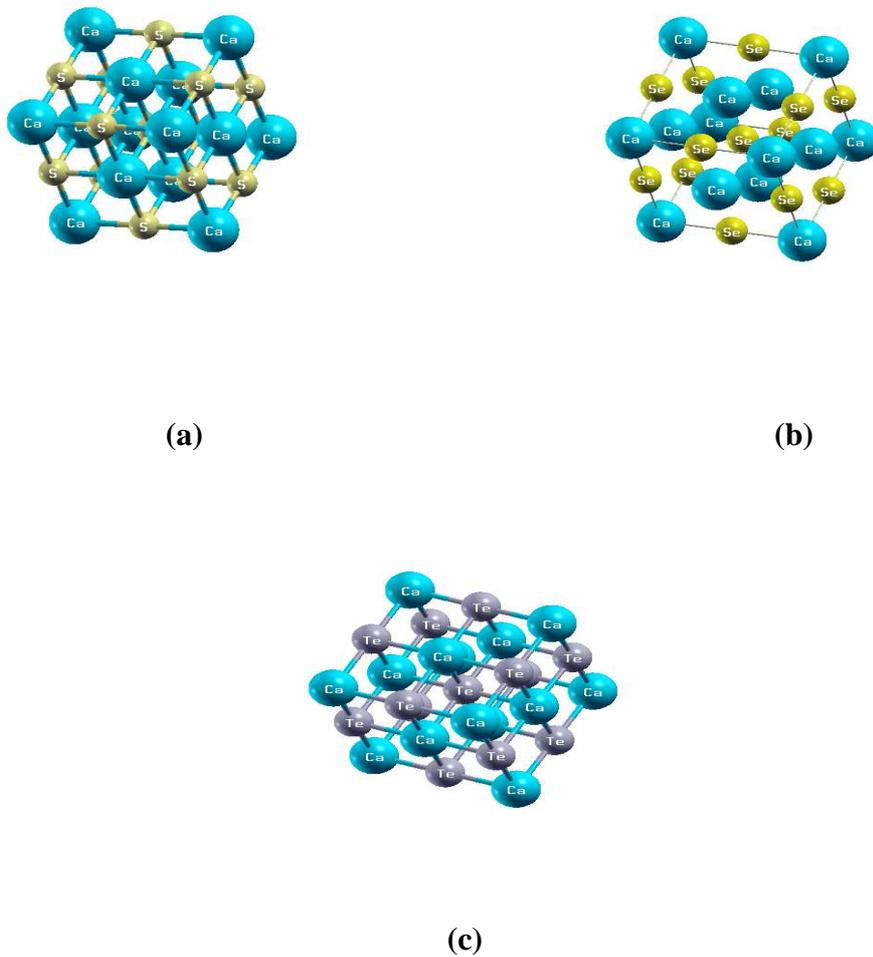


Figure I.1: Structure cristalline rocksalt (NaCl) :(a) CaS, (b) CaSe, (c) CaTe.

I.2.2 Identification de la structure cristalline du composé CdX(X = S; Se; Te)

Les composés CdS et CdSe existent sous deux formes, la phase zinc-blende et la phase wurtzite, et le composé CdTe prend la phase zinc-blende [11]. On rappelle que dans la procédure du dopage, les semi-conducteurs cubiques dans leur phase zinc blende sont plus intéressants que ceux considérés dans leur phase wurtzite.

En fait les chalcogénures de cadmium des métaux de transition du groupe IIB-VIA cristallisent sous la forme stable zinc-blende notée ZB[12], pour cela ces composés vont être étudiés dans la phase zinc-blende. Figure. I.2

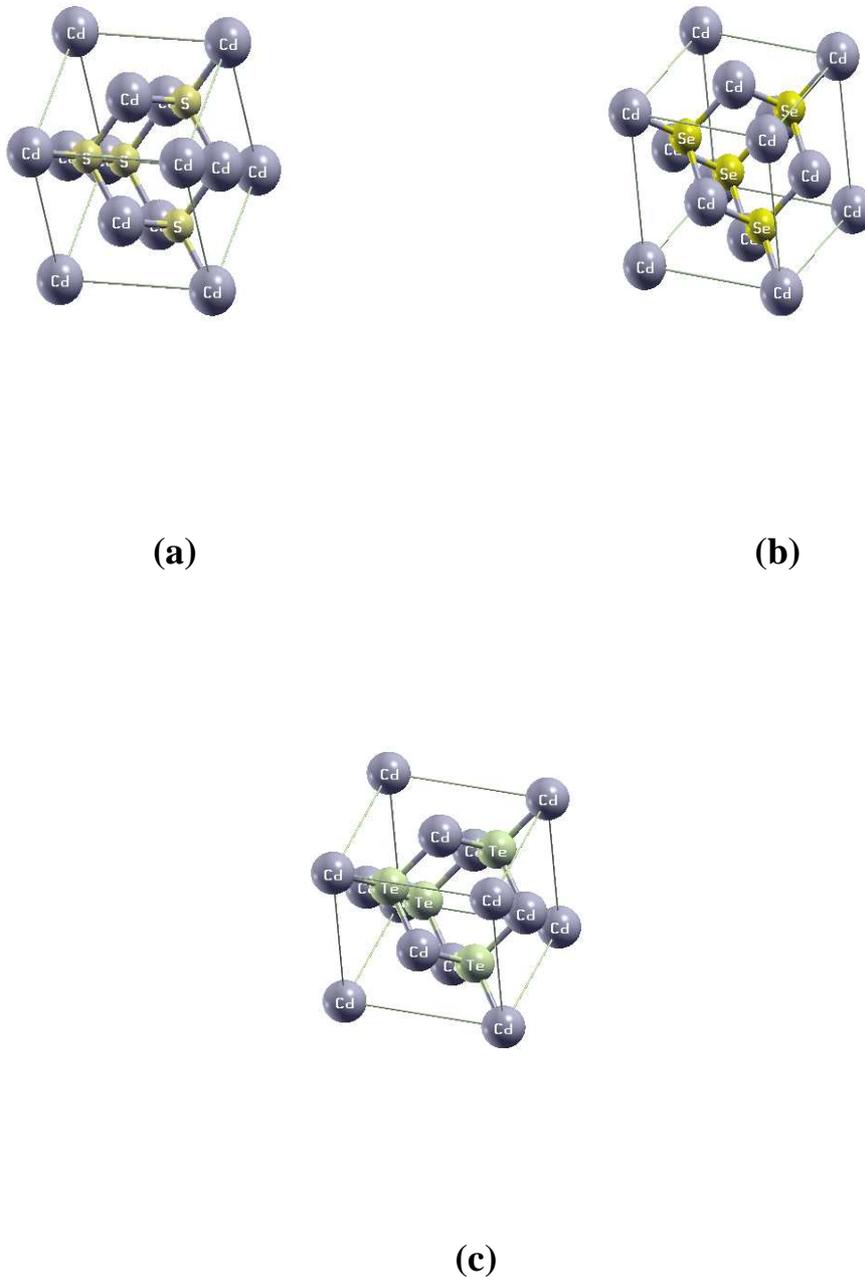


Figure I.2: Structure cristalline Zinc Blende (ZnS) : (a) CdS, (b) CdSe, (c) CdTe.

I.2.3. Configuration électronique des composés CaX et CdX

Les composés binaires ($A^{II}B^{VI}$): Tels que CaX ou CdX ($X = S, Se, Te$) sont des matériaux constitués de calcium et de cadmium qui se trouvent dans la colonne II et d'un chalcogènes de la colonne VI qui pourrait être le Soufre (S), le Sélénium (Se) ou bien la Tellure (Te).

La classification des éléments constituant nos composés CaX d'une part et CdX d'autre part avec $X = (S, Se, Te)$ est indiquée dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Classification des éléments de l'étude (en gras).

I-A-B	II-A-B	IIIB	IVB	VB	VIA	VIIB
Li^3	Be^4	B^5	C^6	N^7	O^8	F^9
Na^{11}	Mg^{12}	Al^{13}	Si^{14}	P^{15}	S^{16}	Cl^{17}
Cu^{29}	Ca^{20}	Ga^{31}	Ge^{32}	As^{33}	Se^{34}	Br^{35}
Ag^{47}	Sr^{38}	In^{49}	Sn^{50}	Sb^{51}	Te^{52}	I^{53}
Au^{79}	Zn^{30}	Ti^{81}	Pb^{82}	Bi^{83}	Po^{84}	At^{85}
	Cd^{48}					

Le nombre atomique et la configuration électronique de chacun des éléments étudiés sont illustrés dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Le nombre atomique et la configuration électronique des éléments étudiés.

Élément	Symbole	Nombre atomique (Z)	Configuration électronique
Calcium	Ca	20	$[Ar] 4s^2$
Cadmium	Cd	48	$[Kr] 4d^{10}5s^2$
Soufre	S	16	$[Ne] 3s^2 3p^4$
Sélénium	Se	34	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Tellure	Te	52	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^4$

Le cadmium et le calcium possèdent deux électrons de valence provenant de la dernière orbitale s, tandis que les éléments (S, Se, Te) en possèdent six qui se trouvent dans les dernières orbitales s et p, 2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p c'est-à-dire 8 électrons pour chaque couple d'élément II-VI.

La liaison II-VI résulte donc de l'hybridation sp^3 des orbitales atomiques c'est une liaison covalente avec en plus, une partie ionique non négligeable due à la différence de la nature

chimique entre le cation qui représente l'élément II et l'anion qui représente l'élément VI très électronegatif [13].

I.3. Description des structures cristallographiques du CdX et du CaX

I.3.1. Description de la structure rock-salt NaCl (B1)

Cette phase notée B1 appartient au système cubique, elle apparaît fréquemment dans les composés ioniques.

la structure NaCl est représentée par deux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, ceci est représenté sur la figure I.3 L'espace du groupe est $Fm\bar{3}m$ (notation hermann-Mauguin) [14] avec le numéro "225" dans les tableaux internationaux de la cristallographie, elle est désignée par B1 d'après strukturbericht [15] et par F8 d'après Pearson [16].

Les atomes occupent les positions données par Wyckoff Ca: 0, 0,0 pour les cations et

X: $1/2, 1/2, 1/2$ pour les anions.

Le nombre de coordinations de chaque atome dans cette structure est de 6 c'est à dire chaque cation est coordonné à 6 anions aux sommets d'un octaèdre, et de même chaque anion est coordonné à 6 cations aux sommets d'un octaèdre.

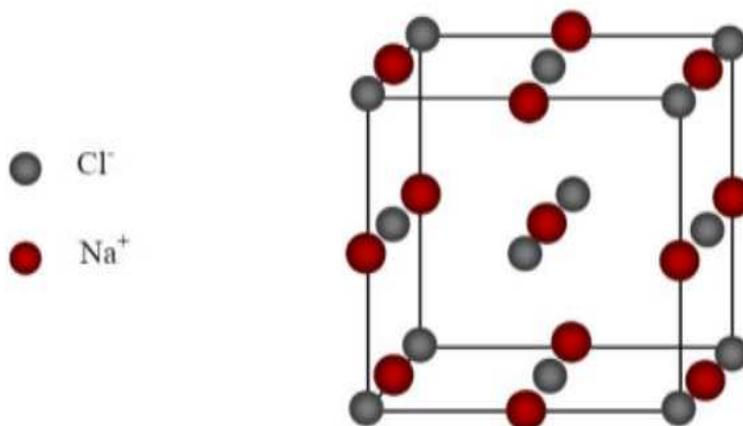


Figure I.3: Structure du type chlorure de sodium NaCl (B1).

Les valeurs des paramètres cristallins a des composés CaS, CaSe et CaTe dans cette structure sont données dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Paramètres cristallins dans la structure NaCl des composés CaX. [17]

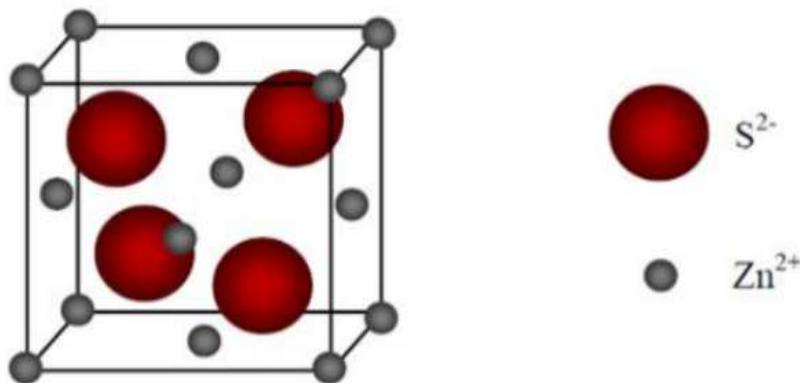
Le composé	Le paramètre cristallin a (Å)
CaS	5.689
CaSe	5.916
CaTe	6.348

I.3.2. Description de la structure cristallographique zinc blende (ZnS)

Dans cette structure notée B3, on trouve qu'à chaque nœud sont associés deux atomes II(Cd) et VI(X=S; Se;Te), les atomes Cd et X sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube Figur I.4. Pour la maille élémentaire, elle comporte quatre molécules du composé II-VI, réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace F43m et de numéro 216.

Les atomes de type II sont situés aux positions suivantes: $(0, 0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI occupent les positions : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$.

Chaque atome est entouré de quatre atomes issus de l'autre espèce et qui sont placés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

**Figure I.4:** Structure cubique du Zinc Blende ZnS (B3).

I.4. La première zone de Brillouin des structures des composés CdX et CaX

I.4.1. Définition

Par définition, la maille primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin. Les termes de la maille de Wigner-Seitz et de la première zone de Brillouin se réfèrent à des constructions géométriques identiques. En pratique, la première zone de Brillouin n'est appliquée qu'à la maille de l'espace des k [18]. Elle possède la forme d'un octaèdre tronqué, cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie. Ces informations pour les deux structures sont indiquées aux figures I.5.

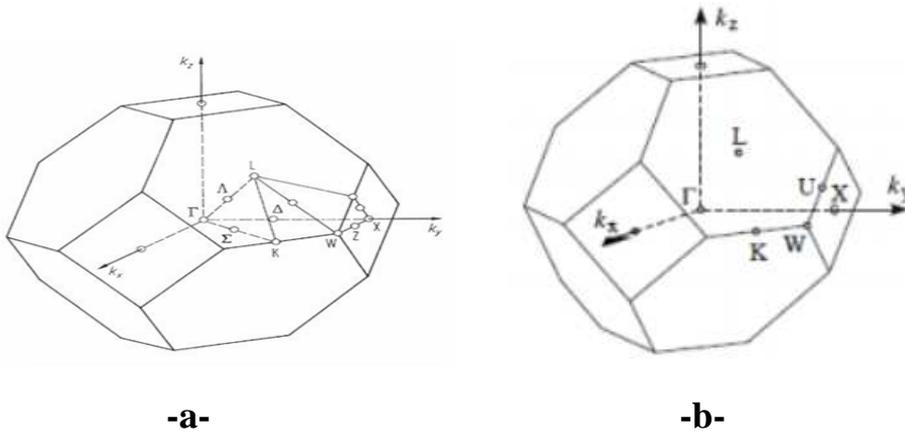


Figure I.5. Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie dans la structure : a - rocksalt, b- zinc blende [19]

I.4.2. Les points de haute symétrie

Les points de haute symétrie sont les points de croisement de chacune des lignes de haute symétrie avec les frontières de la première zone de Brillouin. Ces points sont notés par: Γ , K , X , L , W et Z avec les significations suivantes :

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin, où les coordonnées k_{Γ} $(0,0,0)$.

K : C'est le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales, alors : $k_K = \frac{2\pi}{a} (1,1,0)$.

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y , k_z avec l'une des faces carrées, nous avons donc :

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

L : Centre d'une face hexagonale de coordonnées k_L , tel que $k_L = \frac{2\pi}{a}(1,1,1)$.

W : Il se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, de coordonnées k_W , tel que $k_W = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 1)$.

Z: Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées k_Z , avec $k_Z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1)$.

I.4.3. Les lignes de hautes symétries

Les lignes de haute symétrie sont notées Δ , Σ et Λ telle que :

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

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

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

I.5 Travaux antérieurs sur les composés de l'étude

Il existe plusieurs travaux théoriques et expérimentaux consacrés à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques etc.... des composés CaX et CdX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Cette catégorie de semi-conducteurs présente de bonnes caractéristiques, car ils sont choisis comme de bons revêtements protecteurs à cause de leur dureté, de leur haute conductivité thermique, de leur haut point de fusion et de leur important module de compressibilité, aussi ils ont un fort impact technologique [20,21].

D'une part on trouve que les semi-conducteurs II-VI à base de Calcium sont des matériaux intéressants dans la technologie actuelle, grâce à leurs applications dans le domaine des dispositifs luminescents, l'imagerie infrarouge, les dispositifs sensibles [22] et dans la fabrication des diodes lasers (DLs) [23], grâce à leur gap énergétique qui varie de 1.53 eV à 2.89 eV pour CaS et CaTe respectivement [24].

D'autre part les semi-conducteurs II-VI à base de Cadmium sont importants en raison de leurs choix comme des matériaux optiques efficaces pour la fabrication de quantum de haute

qualité, les tiges et leurs hétérostructures [25], les nano-cristaux [26-28], les nanofils[29]...etc.

Pour le composé CaX (X=S ; Se ; Te), plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés :

Sur le plan théorique, en utilisant la méthode *LMTOH*.Khachai et al [30] ont trouvé que le *CaS* au point $X(\Gamma - X)$ présente un gap indirect et qu'il est stable dans la phase *NaCl*. Ce même résultat est montré par des travaux basés sur la méthode de *FP - LAPW* en utilisant l'approximation du gradient généralisé *GGA*[31]. Aussi les travaux de R .Khenata et al basés sur la méthode du pseudo potentiel en utilisant l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) dans la phase rocksalt ont montré que *CaSe* possède un gap indirect [32]. Les mêmes résultats sont confirmés par S Boucenna[33]. Les travaux de Gupta et Singh [34] sont consacrés à l'étude des transitions de phase ainsi qu'aux propriétés élastiques et thermo physiques des chalcogénures *CaS*, *CaSe* et *CaTe*.

Sur le plan expérimental, Zimmer et al. [35] ont utilisé la diffraction des rayons X pour étudier les transitions de la structure dans *CaTe*, ils ont mentionné que *CaTe* se transforme à la structure chlorure de césium (B2) près de 35 GPa, avec l'existence possible d'une phase intermédiaire non identifiée à environ 32 GPa. Les travaux de réflectivité et de luminescence optique d'Y.Kaneko et al.[24,36] et de M.S. Jinet et al..[37] sont réalisés sur le même composé et il a été montré l'existence d'un gap indirect d'une largeur de 5.8 eV et 4.52 eV respectivement. Par contre les résultats de J.G.Zhang et al.[38] ont montré que *CaS* possède un gap direct.

Concernant les chalcogénures du Cadmium, plusieurs travaux sont réalisés :

Sur le plan théorique, des calculs *ab initio*, basés sur des méthodes de pseudopotentiel ont été réalisés sur les propriétés élastiques, électroniques et dynamiques des chalcogénures de *CdS*, *CdSe* et *CdTe*, ainsi que les travaux de Markowski et Podgorny[39] qui ont utilisé un calcul orbital. Les propriétés optiques du *CdTe* dans les structures zinc blende (ZB) et wurzite ont été calculées par Hosseini [40] par les approches *GGA* et *GGA + U*. Zakharov et al. [41], Huang et al [42], ainsi que Duan et al [43] ont fait la même étude sur les composés *CdX* en utilisant la combinaison linéaire orthogonale d'orbitales atomiques (OLCAO).

Expérimentalement, M.S Aida et al ont réalisé des études sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de CdS déposés avec la technologie des bains chimiques et ont utilisé du sulfate de sodium comme source de Cd, ils ont constaté que E_g varie entre 2.42 eV et 2.46 eV, avec une structure hexagonale [44]. Cardona et Greenaway [45] ont mesuré la réflectivité fondamentale de ZnTe, CdTe et HgTe sur la gamme d'énergie de 1,0–25 eV à température ambiante et de 1,0– 6,5 eV à une température de 771K⁰. Davis et Shilliday[46] ont fait l'étude de certaines propriétés optiques du composé CdTe avec une concentration de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} .

Pour les alliages ternaires $Ca_{0.75}Cd_{0.25}(S, Se, Te)$, il n'y a aucune étude théorique ni expérimentale faites jusqu'à présent.

Références

- [1] Boucenna, S., Mémoire en physique du solide, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2010).
- [2] Labidi, S., Meradji, H., Labidi, M., Ghemid, S., Drablia, S., and El Haj Hassan F., First principles calculations of structural, electronic and thermodynamic properties of SrS, SrSe, SrTe compounds and SrS_{1-x}Se_x alloy, Phys. Procedia, 2, 1205-1212, (2009).
- [3] Imajuku, W., and Takahashi, M., J. Appl. Phys.34, (1995).
- [4] Boudouani, M. S., Mémoire de master, Université Abou BekrBelkaid, (2017).
- [5] YuboZhanga,Xun Yuan, XiudongSunaWenqingZhang,Solid State Communications 152 (2012) 588-592
- [6] Arnoult, A., Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I, (1998).
- [7] Ferreira, B., Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2002).
- [8] Kiréev, P. *La physique des semi-conducteurs*. Ed. Mir, Moscow, (1975).
- [9] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari, T. Li, and A. L. Ruoff, Structural phase transformation and the equation of state of calcium chalcogenides at high pressure, Phys. Rev. B 50, (1994), pp. 16232–16237.]
- [10] F. Benmakhlouf ; thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine (2006).
- [11] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 62 (2000) 6944
- [12] S. Adachi, Properties of Group-IV, IIIeV and IIeVI Semiconductors, John Wiley&Sons Ltd, 2005.
- [13] Phillips, J. C., Ionicity of the Chemical Bond in Crystals, Rev. Mod. Phys. 42,317, (1970).
- [14] transformation in crystallography –H .ARNOLD-InternationaleTables for crystallography –Volume A.55
- [15] P. P. Ewald and C. Hermann, strukturbericht 1913-1928 (AkademischeVerlagsgesellschaft M .B .H., leipzig, 1931)
- [16] Pearson WB .A handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys, vol.2.Oxford: pergamon Press; 1967. p. 1.

- [17] P Cortana and P .Masri, *J.PhysCondens. Matter* 10 8947 -8955(1998)
- [18] N. W. Ashcroft, N.DavidMermin, *physique des solides, édition originale SaaundersCollegePublisbing(1976)*
- [19] N. Bouarissa, *Matter. Chem. Phys.* 72 (2001) 387.
- [20] Pandey, R., and Sivaraman, S., *J. Phys. Chem. Solids.* 52, 211-225, (1991).
- [21] Nakanishi, Y., Ito, T., Hatanaka, Y., andShimaoka, G., *Appl. Surf. Sci.* 66,515-519, (1992).
- [22] R. Pandey, S. Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1991) 211, S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, *Phys. Stat. Sol.* 89 (1978) 663, Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G.Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 66 (1992) 515.
- [23] Jin,M.S., Kim,N.O., Kim,H.G., Yoon, C.S., Lee, C.I., Kim,M.Y., and Kim, W.T., *J. Korean Phys. Soc.* 39, 692, (2001).
- [24] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mater.Sci.* 45 (2009) 315.
- [25] F. Shieh, A. E. Saunders, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8538-8542.
- [26] Z. A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 183-184.
- [27] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature*, 370 (1994) 354-357.
- [28] N. C. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Synthetic Metals*, 84 (1997) 545-546.
- [29] L. F. Xi, K. H. Chua, Y. Y. Zhao, J. Zhang, Q. H. Xiong, Y. M. Lam, *RSC Adv.* 2 (2012) 5243-5253.
- [30] Kaneko,Y.,andKoda,T., *J. Cryst. Growth.* 86, 72-78, (1988).
- [31]Kaneko, Y., Morimoto, K., andKoda, T., *J. Soc. Japan.* 52,4385, (1985).
- [32]R.Khenata ,M. Sahnoun , H .Baltache , M.rératc , D . Rached , M .Driz , B.Bouhafs , structural , electronic , elastic and high-pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides :An ab initio study *physica B* 371(2006)12-19.
- [33]S Boucenna ,Y .Medkour ,L.Louail , M, Boucenna , A. Hachemi c , et A.Roumili ,*ComputationalMaterials Science :*

Computational Materials Science 68(2013)325-334.

[34] D.C. Gupta, K.C. Singh, Phase Transit. 83 (2010) 182–194.

[35] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, Phys. Rev. B 32 (1985) 4066.

[36] Bhattacharjee,R., and Chattopadhyaya,S., Solid State Sciences, 64, (2017).

[37]Brightwell, J. W., Ray, B., Sephton, P., and Viny, I. V., J. Cryst. Growth.86,634-638, (1988).

[38]Wang, C., Tang, K., Yang, Q., and Qian, Y., J. Electro. chem. Soc. 150, 163-166, (2003).

[39] R. Markowski, M. Podgorny, Optical absorption in Cd: d-core transition, J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 9041.

[40] S.M. Hosseini, Physica B 403 (2008) 1907.

[41] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie, Phys. Rev. B 50 (1994) 10780.

[42] M.Z. Huang, W.Y. Ching, J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 977.

[43] Y. Duan, M. Jungen, Eur. Phys. J. B 2 (1998) 183.

[44] H.Moualkia ,S.Hariech and M.S.Aida ,structural and optical properties of CdS thin films growth by chemical bath deposition , Thin Solid Films , N^o 518,P.1259-1262(2009)].

[45] M. Cardona, D.L. Greenaway, Fundamental reflectivity and band structure of ZnTe, CdTe, and HgTe, Phys. Rev. 131 (1963) 98.

[46] P.W. Davis, T.S. Shilliday, Some optical properties of cadmium telluride, Phys. Rev. 115 (1960) 1020.

Chapitre II
NOTIONS THÉORIQUES ET MÉTHODES
DE CALCUL

II.1 Introduction

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [1], telles que les électrons, les noyaux...

Pour résoudre ce problème, les simulations numériques, qui sont nécessairement quantiques, est apparue permettant d'étudier aujourd'hui des systèmes ayant plusieurs centaines d'atomes, elle se fait donc à l'aide des méthodes de calculs et d'outils numériques.

Ces dernières sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie.

Ces méthodes de calculs ab-initio permettent de prédire les différentes propriétés physiques des matériaux sans connaissances préalable des grandeurs expérimentales [2]. La puissance de ces calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui permet de transformer l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons à une autre équation pour un électron étudié dans un champ effectif et par application de diverses approximations favorisant la résolution de cette équation.

Le calcul de nouvelles grandeurs physiques, l'efficacité numérique des algorithmes et l'amélioration des approximations pour une plus grande précision sont trois axes majeurs de recherche dans l'approche ab initio. Les codes de calculs utilisés par la communauté ab initio sont très nombreux pour simuler les différentes propriétés de la matière comme exemple le code WIEN2K [3].

Dans ce chapitre nous expliquons les théories fondamentales de la méthode ab initio utilisée dans notre étude. Tout d'abord on commence par définir les approximations quantiques introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger, telle que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock, puis le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons aussi le traitement du potentiel d'échange-corrélation à travers les différentes approximations (LDA, GGA, TB-mbj), ainsi que le choix de la base des fonctions d'ondes et la forme du potentiel, essentiellement les Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales (LAPW+LO) couplée au Potentiel Total (FP). Nous terminons avec une description du fonctionnement du code Wien2k.

II.2 Équation de Schrödinger d'un solide

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme [4] :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, \vec{R}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- \hat{H} représente l'hamiltonien total à N corps ;

- $\psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ est une fonction d'onde de toutes les coordonnées nucléaires, électroniques et du temps.

- \vec{r}, \vec{R} représentent les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Pour la simplification, la dépendance en spin a été omise dans l'expression de la fonction d'onde. Cependant, il convient de noter que la fonction d'onde reste dépendante des degrés de liberté de spin électronique.

Dans le cas stationnaire l'équation (II.1) devient :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.2})$$

Ou :

E : Est l'énergie totale du système

L'opérateur \hat{H} , hamiltonien total, associé à un système possédant plusieurs particules en interaction, est la somme de l'opérateur énergie cinétique totale, \hat{T}_T , et l'opérateur décrivant les énergies d'interaction, \hat{V}_T .

$$\hat{H} = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{II.3})$$

Dans le cas non relativiste, l'Hamiltonien s'exprime alors de manière plus explicite :

$$\hat{H} = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II.4})$$

Soit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\vec{\nabla}_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.5})$$

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

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

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

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

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

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

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

La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système est impossible dans la pratique à cause du nombre très élevé des interactions mises en jeu, pour cela il est nécessaire de passer par des approximations de simplifications, qui étaient décrits dans ce chapitre.

II.3 Les approximations de simplifications pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [5], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [6]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit:

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_n(\vec{R}) \cdot \psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Les changements qu'apportent cette approximation à l'équation (II.4) est qu'il est maintenant possible de considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle c'est-à-dire les noyaux sont fixes $T_n = 0$ à cause du mouvement rapide des électrons par rapport à celui des noyaux,

ce qui conduit à $V_{nn} = C^{ste}$. Le problème passe donc d'une complexité à N électrons et M noyaux à une complexité à N électrons. Donc le nouvel Hamiltonien s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.7})$$

Malgré les simplifications faites dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de cette équation reste encore extrêmement pénible en raison de la nouvelle fonction d'onde totale qui dépend des coordonnées de tous les électrons, en interaction mutuelle, du système. C'est pourquoi, Nous avons alors recours à une nouvelle approximation afin de réaliser une solution effective de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

II.3.2 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock

II.3.2.1 Approximation de Hartree

En 1928, Hartree [7] a proposé une méthode. Cette méthode est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, elle suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux.

De ce fait, la fonction d'onde ψ à Ne électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes $\psi_i(\vec{r}_i)$ à un seul électron:

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.8})$$

Dans ce cas chaque électron est traité individuellement et l'équation de Schrödinger devient:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Avec $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente le potentiel externe d'interaction Coulombienne (attractive) entre l'électron \vec{r}_i et les noyaux \vec{R} et $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree qui détermine les fonctions d'ondes mono électroniques, issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j [8].

Dans cette approximation les corrélations sont négligées et les électrons sont considérés sans spin, donc ces solutions de l'équation de Hartree violent le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que les solutions ne sont pas antisymétriques par rapport à la permutation de deux électrons. Une des termes manquants est l'échange. Ce qui exige d'autres approximations qui vérifient ce critère d'antisymétrie.

II.3.2.2 Approximation de Hartree-Fock:

En 1930, Fock [9] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli et la nature fermionique des électrons. la fonction d'onde à N électrons donc doit être antisymétrique, et elle est remplacé par déterminant de Slater [10] des fonctions d'onde mono électronique :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Ou :

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ Est un facteur de normalisation

ψ Est la fonction d'onde d'un système de n électrons.

L'équation de Schrödinger est résolue en insérant $\psi(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater et l'Hamiltonien \hat{H} des quatre termes d'énergie ; ainsi nous obtenons :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} , $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree (défini dans la section précédente) et $V_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = -\int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (\text{II.12})$$

Cette méthode conduit à bonne résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle donne toujours une bonne supérieure à l'énergie. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques. Le traitement des systèmes étendus comme les solides, reste difficile. On peut l'améliorer en incluant des effets de corrélation au-delà de l'approximation: c'est ce qu'on appelle l'interaction de configuration. Cette méthode conduit, en principe, à la fonction d'onde exacte mais elle est extrêmement couteuse car le nombre de configuration augmente très rapidement avec le nombre des électrons .elle ne peut donc traiter que des systèmes avec un peu d'électrons comme des petites molécules. Ces limitation ont été contournées en partie par la DFT, ou c'est à partir de la densité électronique, et non des

fonctions d'ondes, que l'équation de Schrödinger est résolue [11]. La méthode de Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La naissance de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité vient avec la publication des deux articles de Hohenberg et Kohn en 1964 [12], et de Kohn et Sham en 1965 [13], qui fondèrent les bases de cette théorie. Le but de la DFT est de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette théorie de la DFT constitue une théorie exacte des effets de corrélations électroniques.

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'étude de Hohenberg et Kohn [12] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

II.4.1.1 Premier théorème

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ et le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et donc entre $\rho_{fond}(r)$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{en}(r) \rho(r) dr \quad (II.13)$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad (II.14)$$

Où $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental, Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

II.4.1.2 Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle de la densité. Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamental défini par la fonctionnelle $F_{Hk}[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale $\rho_0(\vec{r})$ [14].

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \text{Min } E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.15})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E est donné par :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{Hk}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$F_{Hk}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

Il ne reste que la connaissance des expressions des deux termes de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn C'est-à-dire, les fonctionnelles de l'énergie cinétique des électrons $E_{cin}[\rho(\vec{r})]$ et du potentiel d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

II.4.2 Approche de Kohn-Sham

Pour décrire la fonctionnelle précédente, Kohn et Sham ont montré que, pour tout système de N électrons en interaction, il existe un système de N électrons non interagissant soumis chacun à un potentiel extérieur effectif mais générant la même densité. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.18})$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction,

$E_H[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: Le terme qui introduit les effets d'échange et de corrélation,

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: Qui fait intervenir l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.19})$$

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

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N_e équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les (ψ_i) :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

-La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N_e fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.22})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.

II.4.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule $V_{eff}(\vec{r})$ avec l'équation (II.20) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.19) pour ψ_i , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité (II.21) par l'équation qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à que la convergence comme il est indiqué à la figure (II.1).

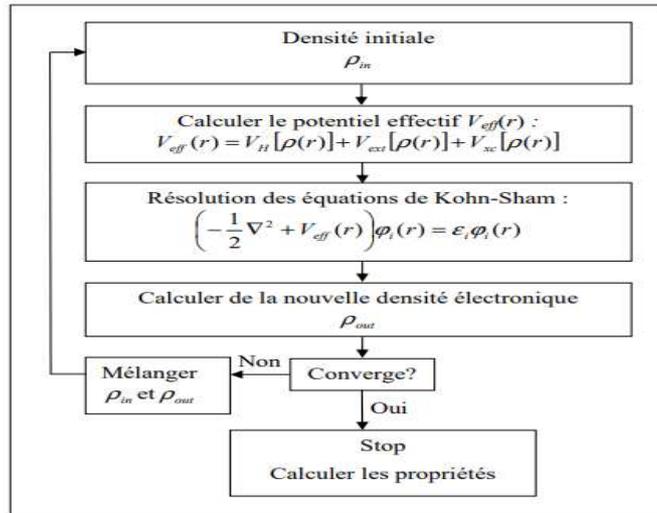


Figure II.1. Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Mais la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ demeure inconnue. Ainsi, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

II.4.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Ce terme ne peut pas être calculé exactement sauf dans des rares cas simples et doit être approximé. Plusieurs approximations sont alors possibles, et nous présentons ici les deux fonctionnelles utilisées principalement durant cette étude: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.4.4.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) [15] est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées.

Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham [13], mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Cette approximation constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Elle énonce que la densité électronique d'un gaz d'électrons inhomogène est localement identique à celle d'un gaz uniforme (homogène) d'électrons de même densité.

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

Où : la fonction $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

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

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.24})$$

L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale et correspond à la somme de deux énergies: l'énergie de corrélation $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ qui peut être calculée avec plusieurs paramétrisations, et l'énergie d'échange $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ qui peut être calculée par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [16].

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.25})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham, Hedin et Lundqvist [17] et Perdew et Wang [18].

Notons dans le cas de spin *LDA/LSDA* (*LSDA : Local Spin Density Approximation*), on obtient [19,14] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.26})$$

II.4.4.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation GGA (Generalized gradient approximation) [20,21], parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte la variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première $|\nabla\rho(\vec{r})|$), afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [22]. De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.27})$$

IL semble important de signaler que, la GGA représente, par rapport à LDA, une amélioration dans la description des liaisons chimiques (longueurs, angles, énergies de liaisons etc). Plusieurs paramétrisations sont adoptées pour la GGA comme GGA-PBE et GGA-WC.

II.4.4.2.1 Approximation GGA-PBE

c'est une formulation simple d'une approximation de gradient généralisé pour l'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)

[23]. Cette approximation fournit une réponse linéaire correcte du gaz d'électrons uniforme, mais sa performance numérique reste insuffisante et conduit à des erreurs dans la prédiction des données thermochimiques des systèmes moléculaires ainsi que les énergies atomiques.

II.4.4.2 Approximation GGA-WC

Récemment, Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [24] ont proposé une nouvelle approximation GGA de la fonctionnelle d'énergie-échange.

Elle a apporté une amélioration significative dans le calcul des paramètres structuraux des solides, son calcul est efficace et ne contient pas de paramètre ajustable.

II.4.4.3 Approche correctif : Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

il a été constaté que les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur l'énergie de gap comparée à celle expérimentale. Cette sous-estimation peut aller jusqu'à 50%.

Dans le but d'avoir des résultats proches de ceux trouvés expérimentalement. Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée initialement par Becke et Johnson [25], modifié mbj ou aussi potentiel TB : Tran-Blaha, Cette nouvelle a été récemment publiée par Tran et Blaha [18]. Il s'agit du potentiel mbj « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) Elle a été implémentée de manière cohérente ou self consistant dans le code ab initio Wien2K [26]. Cette nouvelle version du potentiel d'échange est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale et de l'orbitale (FP-(L) APW+Lo) pour résoudre les équations Kohn Sham pour les systèmes périodiques.

Le potentiel BJ modifié (mbj) proposé par Tran et Blaha sous la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.28})$$

Où :

- C est un nombre fractionnaire réel,
- L'indice σ est la notion de spin.
- $\rho(\vec{r})$: est la densité électronique.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.29})$$

- $t(\vec{r})$: est la densité de l'énergie cinétique.

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r})^* \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

- $V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [27].

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (\text{II.31})$$

II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises pour calculer les structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT.

Cette méthode, a été développée par Andersen [28], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [29-30].

Donc avant d'exposer le Principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [29] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

En fait, les électrons sont considérés loin des noyaux et seront donc plus en moins libres, et peuvent être décrits par des ondes planes. Inversement, à proximité des noyaux, les électrons sont fortement liés à ces derniers, leur comportement est comparable à celui d'un atome libre et d'une manière efficace ils peuvent être décrits par des fonctions de type atomique.

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions, figure (II.2), la région du cœur (interne) et la région interstitielle.

- i. Une région interne composée de sphères qui ne se chevauchent pas, centrées sur les sites atomiques, appelées sphères Muffin-Tin de rayon R_{mt} à l'intérieur où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.
- ii. une région interstitielle, elle représente l'espace inoccupé par les sphères Muffin-Tin. Dans cette région, le potentiel est supposé constant et les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

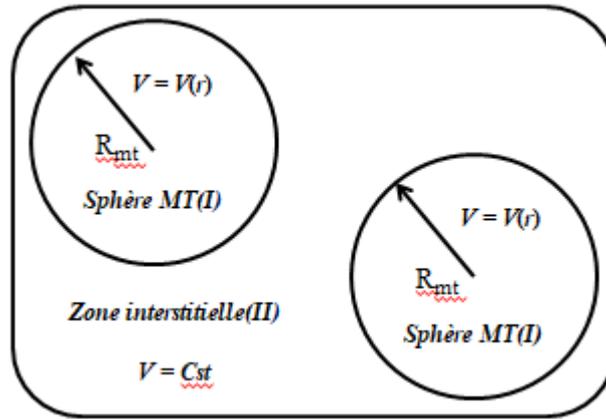


Figure II.2. Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin-tin S de rayon $R_{mt}(I)$ et en une région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} > R_{mt} \\ \varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Avec :

R_{mt} : Représente le rayon de sphère MT,

Ω : le volume de la cellule unitaire.

C_G et A_{lm} : les coefficients de développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

Les vecteurs \vec{K} et \vec{G} sont respectivement le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et le vecteur de réseau réciproque.

La fonction $U_l(\vec{r})$ est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.33})$$

Où

E_l : L'énergie de linéarisation.

$V(\vec{r})$: Le potentiel Muffin-Tin.

Le paramètre de coupure (*cut-off parameter*) $R_{mt} \cdot k_{max}$ pris entre les valeurs 6 et 9, permet de contrôler la convergence de cet ensemble de base, dont R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et k_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde \vec{k} dans

la première zone de Brillouin irréductible, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque et \vec{r} est la position à l'intérieur des sphères (S).

- Si le potentiel est constant, les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger.

- Quand le potentiel est sphérique les fonctions radiales sont des solutions.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [31], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{mt}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II.34})$$

La valeur de $U_l(R_{mt})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Ceci est un problème qui représente l'inconvénient majeur de la méthode APW. Pour surmonter ce problème l'approximation des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est apparu.

II.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r \dot{U}_l(\vec{r}) = r U_l(\vec{r}) \quad (\text{II.35})$$

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

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} > R_{mt} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Où : les coefficients A_{lm} et B_{lm} correspondant à la fonction $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ respectivement. Les E_l sont fixées, ceci permet la détermination des moments angulaires de coupure (*cut-off*) l_{max} et celui des ondes planes utilisées G_{max} .

La méthode LAPW a pour but d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [32], ceci n'est pas toujours possible, comme c'est le cas des métaux de transition [33-34] et les matériaux ayant des orbitales 4f [35-36].

Pour pouvoir remédier cette situation, Singh [37] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.5.3 Méthode (APW + Lo)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées + orbitales locales (APW+LO), est introduite par Singh [37-38] dans le but de fournir une bonne description des états du semi-cœur. Une orbital locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné, elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin tin, elle est définie par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_{mt} \\ 0 & \vec{r} > R_{mt} \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

Dans cette méthode, l'augmentation est similaire à celle du schéma de l'APW, mais chaque fonction d'onde radiale $U_l(\vec{r})$ est calculée à une énergie de linéarisation donnée E_l .

Vu la condition de continuité, les fonctions APW et les orbitales locales sont continués au bord des sphères, mais pas leurs dérivées, les orbitales locales sont évaluées à une énergie fixe, les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation et en utilisant la condition pour laquelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S . Il a été montré que cette méthode mène à une convergence plus rapide en termes de nombre d'ondes planes.

II.5.4 Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potentiel ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante [39] :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

De même :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K \rho_K e^{iK\vec{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

L'introduction d'un potentiel continu à la surface de la sphère muffin-tin permet à la méthode FP-LAPW d'être caractérisé par la notion de full potentiel de même elle prend en considération la dépendance angulaire dans tout l'espace.

II.6 Code de calcul

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW.

Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [40] (Vienna University of Technology, Austria).

Ce code a été formé de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C. Shell Script :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

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

- **LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcul les densités de valence.

- **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
- **MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt}, k_{max}, G_{max}, l_{max}$ et k_{point}). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul. Une fois l'auto-cohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide.

R_{mt}, k_{max} : le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien.

G_{max} : Le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{max} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{mt} : Le rayon de la sphère muffin-tin.

k_{point} : Le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

E_j : l'énergie de linéarisation.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure. II.3

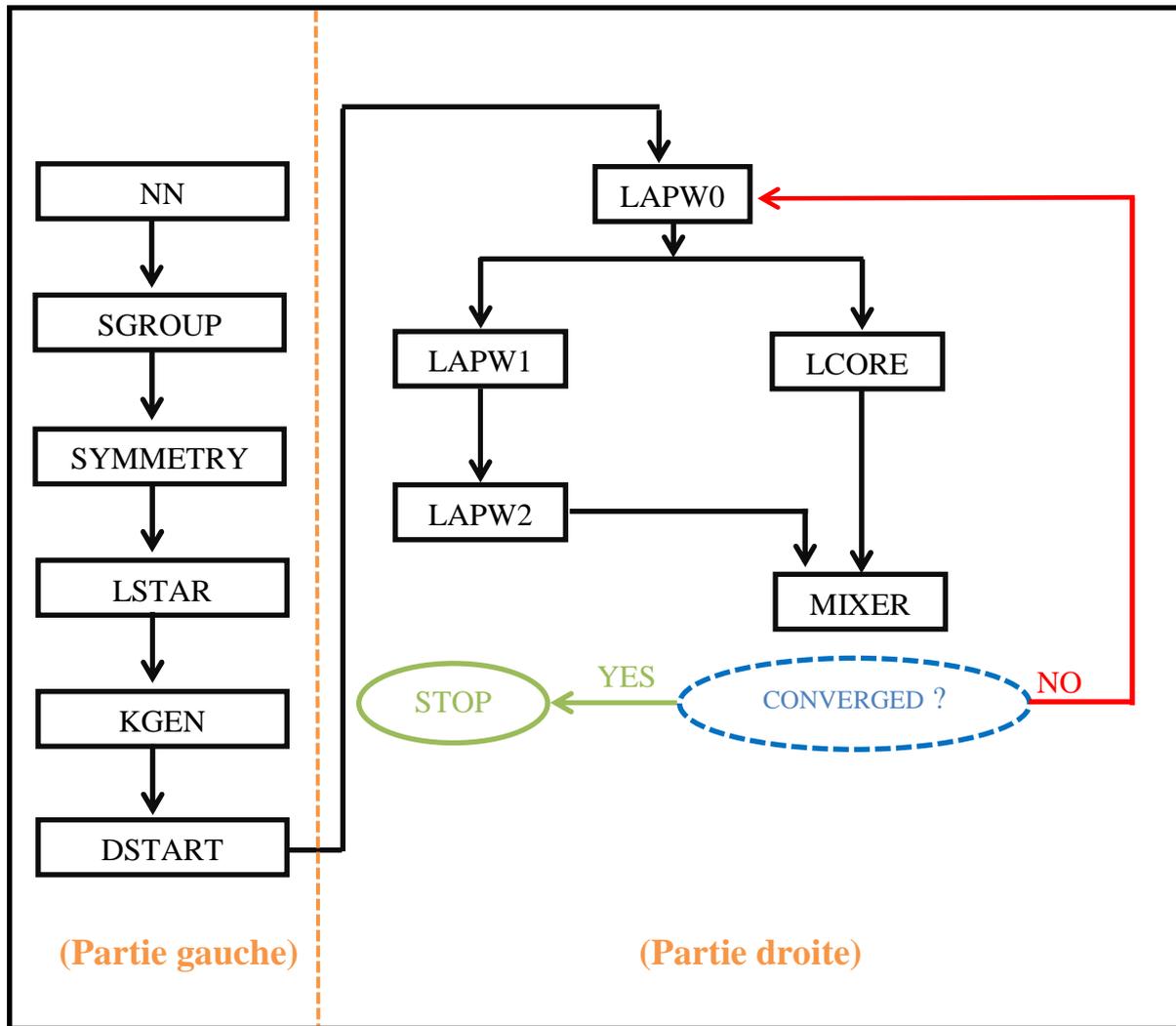


Figure II.3. Organigramme des programmes du code Wien2k.

Références

- [1] L. Cambi, L. Szegö, Ber. Deutsch. Chem. Ges. (1931) 64, 167.
- [2] Benkaddour, I., Thèse de doctorat, Université DjillaliLiabes, Sidi Belabbes, 2015.
- [3] Réseaux cristallins dans l'espace réel et réciproque, Disponible au format du fichier sur Internet:https://lms.epfl.ch/wp-content/uploads/2018/08/Appendice_A.pdf, (02 mars 2019).
- [4] Schrödinger, E. Quantisierung, Ann. d. Physik. 79, 361-376, (1926).
- [5] H.A. Goodwin, Top. Curr. Chem. 234 (2004).
- [6] Y. Garcia, P. Gülich, Top. Curr. Chem. 234 (2004) 49
- [7] D.R. Hartree .Proc .Cambridge .Philos. Soc.24, 328(1928).
- [8] Brulin, Q., Thèse de doctorat, École Polytechnique de Palaiseau, (2006).
- [9] V.A. Fock, Z. Phys.15,126(1930)
- [10] J.C.Slater .Phys, Rev.81, 385(1951)
- [11] Y. Pouillon, Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuOn (n=1-6) et du composé solide Cu₂(OH)₃(NO₃) :une étude par la fonctionnelle de densité , thèse de doctorat , Université Louis Pasteur , Strasbourg I,2002
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [13] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133, (1965).
- [14] :R.G.PARR et W.YANG .Density –Functional Theory of atoms and molecules . OXFORD UNIVERSITY PRESS, (1989).
- [15] Dreizler, R. M., and Provincia, J., Density Functional Methods in Physics, Plenum, New York, (1985).
- [16] - Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385).Cambridge University Press.
- [17] Hedin, L., and Lundqvist, B.I., Explicit local exchange-correlation potentials, J. Phys. C 4, 2064, (1971).
- [18] Perdew, J., and Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).

- [19] Perdew, J., and Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23, 5048-5079, (1981).
- [20] H.L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.* 49, 1768 (1982).
- [21] D.J. Chadi, *Phys. Rev. B* 19, 2074 (1979).
- [22] Perdew, J., Burke, S., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, (1996).
- [23] Becke, A. D., and Johnson, E. R., A simple effective potential for exchange, *Chem. Phys.*, 124, 221101, (2006).
- [24] Wu, Z., and Cohen, R.E., *Phys. Rev. B* 73, 235116, (2006)
- [25] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986), 40, 3399 (1989).
- [26] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951). M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [27] Tran, F., and Blaha, P., Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *PRL*, 102, 226401 (2009).
- [28] O.K. Andersen, *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975)
- [29] Slater, J.C., Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.* 51, 846, (1937).
- [30] Slater, J.C., Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method, *Advances in Quantum Chemistry*, 1, 35-58 (1964).
- [31] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems, université de Tlemcen. (2004).
- [32] Kresse, G., Hafner, J., and Needs, R.J., Optimized norm-conserving pseudo potentials, *Phys. Condens. Matter* 4, 7451, (1992).
- [33] Singh, D., and Krakauer, H., H-point phonon in molybdenum: Super linearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43, 1441, (1991).
- [34] Singh, D., Schwarz, K., and Blaha, P., *Phys. Rev. B* 46, 58495, (1992).
- [35] Singh, D., Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd, *Phys. Rev. B* 44, 7451, (1991).
- [36] Goedecker, S., and Maschke, K., Alternative approach to separable first-principles pseudo potentials, *Phys. Rev. B* 42, 8858, (1990).
- [37] Singh, D., Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states,

Phys. Rev. B 43, 6388, (1991).

[38] Sjöstedt, E., Nordström, L., and Singh, D.J., An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid State Commun., 114, 15-20, (2000).

[39] Hamann, D. R., Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 212, 662, (1979).

[40] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Les composés semi-conducteurs II-VI tel que CaX ($X=\text{S,Se,Te}$) du groupe IIA-VIA cristallisent dans la structure Rocksalt (NaCl) [1] et CdX du groupe IIB-VIA cristallisent dans la structure Zinc blende dans les conditions normales [2], ils sont caractérisés par une bande interdite large, les rendant très utilisés dans les dispositifs optoélectroniques de haute performance comme les diodes organiques électroluminescentes. Grâce à leur ionicité élevée, ils sont considérés comme de bons candidats pour le couplage électro-optique et électromécanique [3,4].

Dans ce chapitre on va commencer par un rappel sur la théorie des alliages ternaires, puis on présente le détail des calculs réalisés. Enfin, on entame l'analyse et l'interprétation, des résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et élastiques des binaires CaX ($X = \text{S, Se, Te}$) et CdX ($X = \text{S, Se, Te}$) et de leur ternaire $\text{Ca}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{X}$ ($X = \text{S, Se, Te}$).

III.2 Théorie des alliages

III.2.1 Définition d'un alliage

Un alliage est un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, avec le développement des techniques modernes telles que la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et d'autres [5]. L'utilisation de ces derniers dans le domaine de la microélectronique et de l'optoélectronique a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs pour étudier et fabriquer ce type de matériaux, parmi eux les alliages semi-conducteurs II-VI [6].

III.2.2 Classification des alliages

Les alliages sont classés suivant le nombre des constituants [7], ils peuvent être des binaires, des ternaires ou autres.

III.2.2.1 Alliage binaire

Un alliage binaire est de la forme AB [5], A (premier composant) et B (deuxième composant). Les deux alliages binaires de l'étude sont : CaX et CdX ($X = \text{S, Se, Te}$)

III.2.2.2 Alliage ternaire

Lorsque les éléments binaires de types AC et BC sont associés, on obtient un alliage ternaire. L'alliage formé peut être soit : Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x} ou un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$.

Ces derniers alliages sont caractérisés par le coefficient stœchiométrique x qui par son ajustement permet d'obtenir de nouvelles propriétés physiques.

Dans ce mémoire, le ternaire cationique étudié est $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$).

III.2.3 Expressions des propriétés physiques des alliages de types $A_xB_{1-x}C$.

Dans un alliage semi-conducteur supposé uniforme, l'ajustement de la composition x produit des effets de fluctuations, et plusieurs paramètres physiques vont être représentés par une simple interpolation analytique de ces propriétés [8].

Pour l'alliage $A_xB_{1-x}C$, la propriété physique $F(x)$ peut être trouvée par une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [9].

$\bar{F}(x)$ étant la valeur moyenne de sa propriété physique et s'écrit:

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

Avec :

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

Avec,

F : La propriété physique cherchée.

x : Fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

b : Le paramètre de courbure appelé paramètre de désordre (bowing).

III.2.3.1 Le paramètre de maille des alliages ternaires

A partir des travaux expérimentaux, la constante du réseau du ternaire obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où de très petites déviations sont observées [10].

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

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

Où :

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

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

III.2.3.2 Le gap énergétique des alliages ternaires

En général, le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donné par :

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

Avec :

E_{AC} : Le gap du composé AC

E_{BC} : Le gap du composé BC

b : Etant le paramètre de courbure (bowing).

III.3 Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [11] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [12] implémentée dans le code WIEN2K [13]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA (WC) développée par ZWu et R.E.Cohen [14], en plus, du potentiel de Becke –Johnson modifié par Tran-Blaha (mbj)[15] utilisé pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques.

Dans la méthode (FP-LAPW), l'espace est divisé en deux régions : une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons R_{MT} ; et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés différemment dans ces deux régions. a l'intérieur des sphères, en combinaison harmoniques sphériques jusqu'à un moment angulaire $l_{MAX} = 10$, et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cutoff) $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$ (où R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La valeur du rayon de muffin tin a été fixée à 2.2, 2.5, 2.1, 2.3 et 2.5u.a pour les différents atomes Ca, Cd, S, Se et Te respectivement.

Dans nos calculs, nous avons traité les états Ca : [\mathbf{Ar}] ($4s^2$), Cd : [\mathbf{Kr}] ($4d^{10}5s^2$), S : [\mathbf{Ne}] ($3s^23p^4$), Se : [\mathbf{Ar}] ($3d^{10}4s^24p^4$), Te : [\mathbf{Kr}] ($4d^{10}5s^25p^4$) comme étant des états de valence. L'énergie qui sépare les états de valence des états de cœur, a été choisie égale à $-6 Ry$.

La grille choisie est de dimension $10 \times 10 \times 10$ ce qui correspond à un nombre total de $1000k$ -points.

III.3.1 Conception des cellules unitaires

Avant de commencer les calculs des différentes propriétés, la conception des cellules unitaires des composés binaires CaX , CdX ($X=S, Se, Te$) et de leurs alliages ternaires $Ca_xCd_{1-x}X$ ($X=S, Se, Te$) est nécessaire.

Le composé binaire initial CdX a été modélisé dans sa phase de type ZnS (B3) (groupe d'espace n°216, $F - 43m$) avec son paramètre de réseau expérimental [16].

Les cellules unitaires des alliages ont été obtenues pour la concentration $x=0.75$ en remplaçant un et trois atomes de Cd avec des atomes de Ca, respectivement. Dans ce cas, chacune des structures cristallines résultantes est un réseau cubique à huit atomes (groupe d'espace n°221, $Pm\bar{3}m$). Le composé CaX a une structure NaCl (groupe d'espace n°225, $Fm\bar{3}m$) et celle-ci est modélisée en remplaçant les quatre atomes de Cd par des atomes de Ca.

III.4 Résultats et discussions.

III.4.1 Etude des composés binaires

Le but de l'étude des propriétés des composés binaires est une contribution et une vérification des résultats déjà trouvés.

Pour cela on va commencer par la vérification de l'étude de la stabilité de phase de nos composés puis de leurs propriétés structurales, électroniques et enfin élastiques.

III.4.1.1 Etude de la stabilité de phase

D'après une recherche bibliographique menée sur les composés CaX ($X = S, Se, Te$), et CdX ($X = S, Se, Te$), il a été évoqué une phase rocksalt pour le premier type de composés, et une phase Zinc blend pour le deuxième type de composés.

Pour cette raison, notre contribution sera de faire l'étude de chacun des deux composés dans les deux phases citées pour confirmer la phase de stabilité de chaque composé..

Par la suite, les différentes propriétés de chaque composé seront étudiées dans sa phase la plus stable.

D'après les courbes illustrées aux figures (III.1 et III.2), on remarque que pour les binaires CaX ($X = S, Se, Te$) et CdX ($X = S, Se, Te$) les résultats de l'étude de la stabilité de phase sont en bon accord avec les informations théoriques, c'est-à-dire le CdX ($X = S, Se, Te$) est stable dans la structure Zinc Blende et le CaX ($X = S, Se, Te$) est stable dans la structure rocksalt.

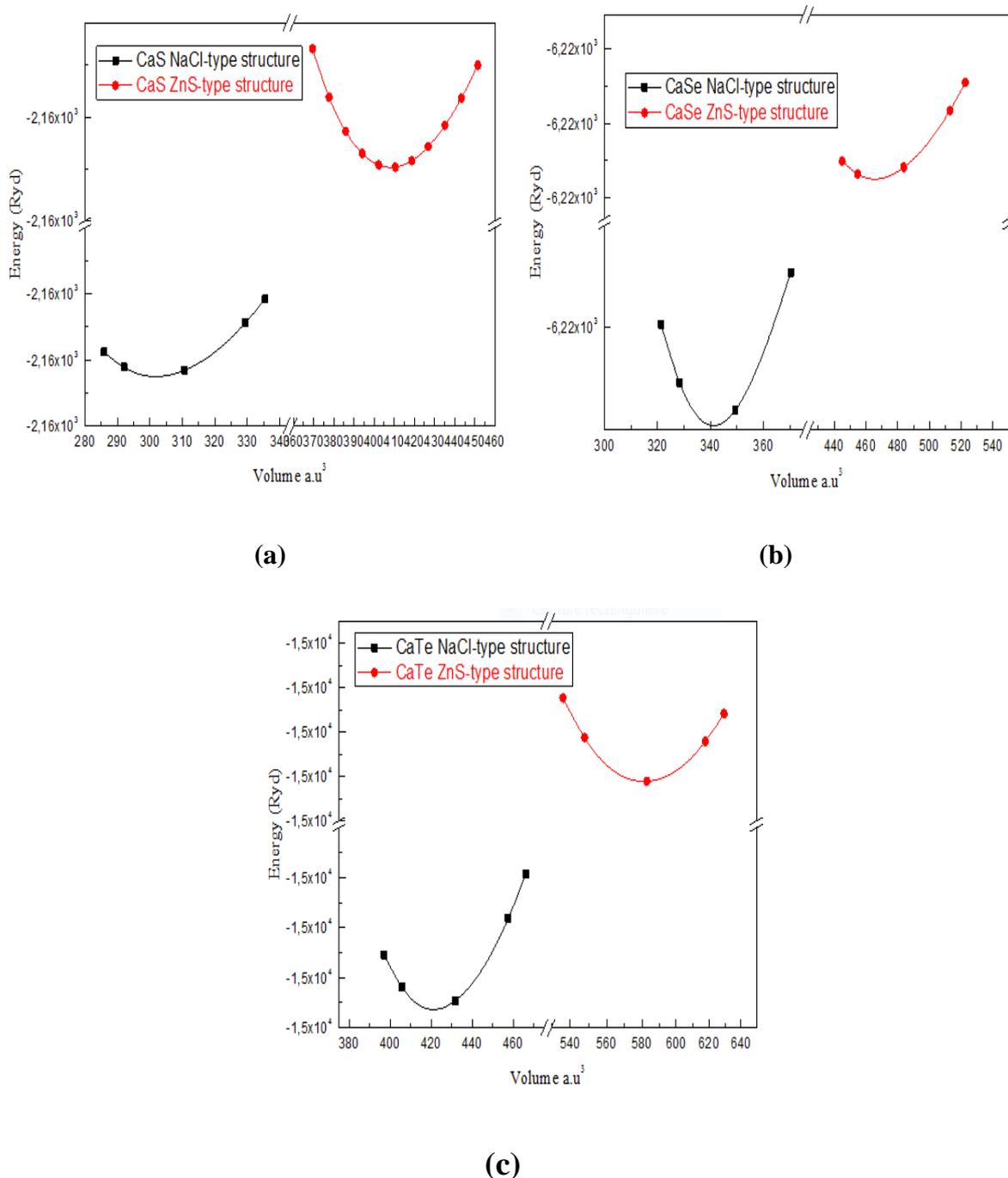


Figure.III.1. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CaX ($X: S, Se, Te$), calculée par l'approximation $GGA(WC)$: (a) S, (b) Se, (c) Te.

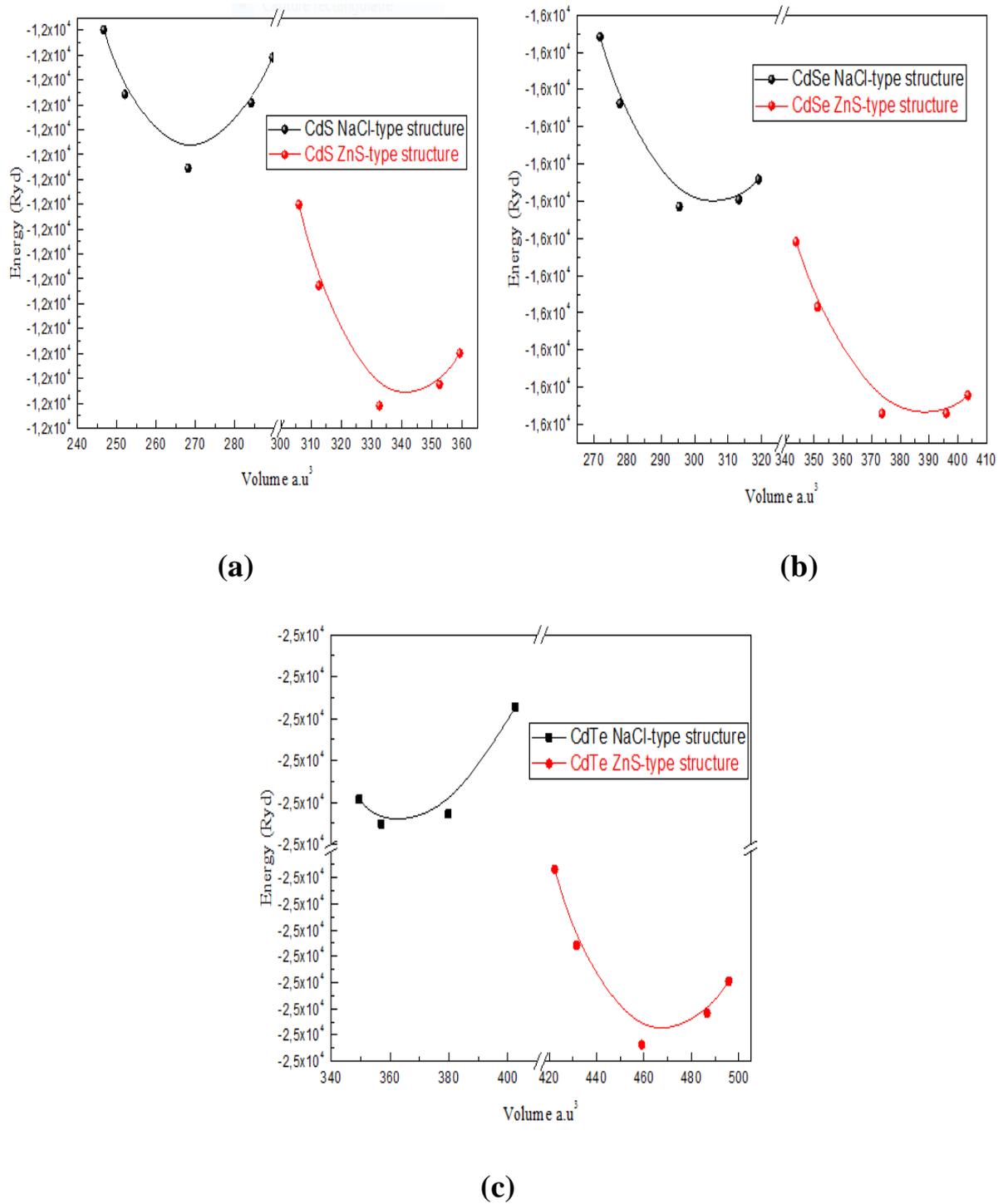


Figure.III.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdX ($X: S, Se, Te$), calculée par l'approximation $GGA(WC)$: (a) pour S, (b) Se, (c) Te.

III.4.1.2 Propriétés structurales

Le calcul des propriétés structurales est une étape importante pour développer le calcul des propriétés électroniques et élastiques, qui en fait dépendent du paramètre cristallin optimisé. Pour cela nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale (Self Consistent Field SCF) pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Ces calculs ont été effectués par le processus d'optimisation du volume en utilisant la méthode GGA-WC.

Pour déterminer les valeurs structurales à l'équilibre, à savoir le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' ; nous ajustons les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [17] dont l'expression est :

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[\frac{1}{B'_0(B'_0-1)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} + \frac{1}{B'_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'_0-1} \right] \quad (\text{III.5})$$

E, V_0, B_0 et B'_0 sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de compressibilité est exprimé par:

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.6})$$

Ces paramètres à l'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$ qui représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents composés CaX ($X = S, Se, Te$), CdX ($X = S, Se, Te$) dans les phases rocksalt et la phase Zinc blende respectivement. Les résultats de ces courbes sont illustrés dans la figure (III.1 et III.2).

Les valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité et de sa dérivée dans la phase rocksalt (NaCl) et la phase zinc blende sont reportés dans les tableaux (III.1), (III.2) et sont comparés à d'autres données expérimentales et théoriques.

Tableau III.1. Paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés binaires CaX ($X = S, Se, Te$) par l'approximation GGA-WC dans la phase rocksalt.

<u>Composés</u>		Méthodes	a_0 (Å°)	B_0 (GPa)	B'_0
CaS	<u>Nos calculs</u>	GGA-WC	5.6358	61.6951	4.4212
	<u>Autres calculs</u>		5.720 ^a	57.42 ^b	4.1 ^c
			5.717 ^b	65.2 ^c	-
			5.598 ^c	57 ^d	-
	<u>Exp</u>		5.689 ^c	64 ^c	4.2 ^c
CaSe	<u>Nos calculs</u>	GGA-WC	5.8716	52.7733	5.1354
	<u>Autres calculs</u>		5.968 ^b	48.75 ^b	-
			5.829 ^c	56.2 ^c	4.1 ^c
			5.963 ^e	47.38 ^e	3.4 ^e
	<u>Exp</u>		5.916 ^c	51 ^c	4.2 ^c
CaTe	<u>Nos calculs</u>	GGA-WC	6.2981	40.3480	4.4040
	<u>Autres calculs</u>		6.396 ^e	39.60 ^e	3.8 ^e
			6.396 ^f	39.60 ^f	4.2 ^f
			6.231 ^c	45.4 ^c	4.2 ^c
	<u>Exp</u>		6.348 ^c	41.8 ^c	4.3 ^c

^a:Référence[18],^b :Référence[19],^c :Référence[20],^d : Référence[21],^e :Référence[22] ,^f: Référence[19].

Tableau III.2. Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour les composés binaires CdX (X = S, Se, Te) par l'approximation GGA-WC dans la phase Zinc Blende.

<u>Composés</u>		Méthodes	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
CdS	<u>Nos calculs</u>	GGA-WC	5.8559	63.3438	4.8629
	<u>Autres calculs</u>		5.94 ^h	55.8 ^h	4.3 ^h
			5.81 ⁱ	72.42 ⁱ	4.31 ⁱ
			5.81 ^j	63.15 ^j	-
	<u>Exp</u>		5.82 ^g	62 ^g	-
CdSe	<u>Nos calculs</u>	GGA-WC	6.1087	54.7111	4.2360
	<u>Autres calculs</u>		6.07 ^j	54.41 ^j	-
			6.05 ⁱ	65.12 ⁱ	4.20 ⁱ
			6.05 ^g	53 ^g	-
	<u>Exp</u>		6.05 ^g	53 ^g	-
CdTe	<u>Nos calculs</u>	GGA-WC	6.5043	41.0828	6.9900
	<u>Autres calculs</u>		6.50 ^j	43.05 ^j	-
			6.62 ^h	39 ^h	4.6 ^h
			6.48 ⁱ	48.94 ⁱ	4.47 ⁱ
	<u>Exp</u>		6.48 ^g	45.5 ^g	-

^g: Référence [23], ^h: Référence [24], ⁱ: Référence [25], ^j: Référence [26].

Pour valider nos résultats, on les a comparées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques. Les valeurs du paramètre de maille et du module de compressibilité trouvées par

l'approximation GGA(WC) sont légèrement sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales, mais sont proches aux autres valeurs théoriques.

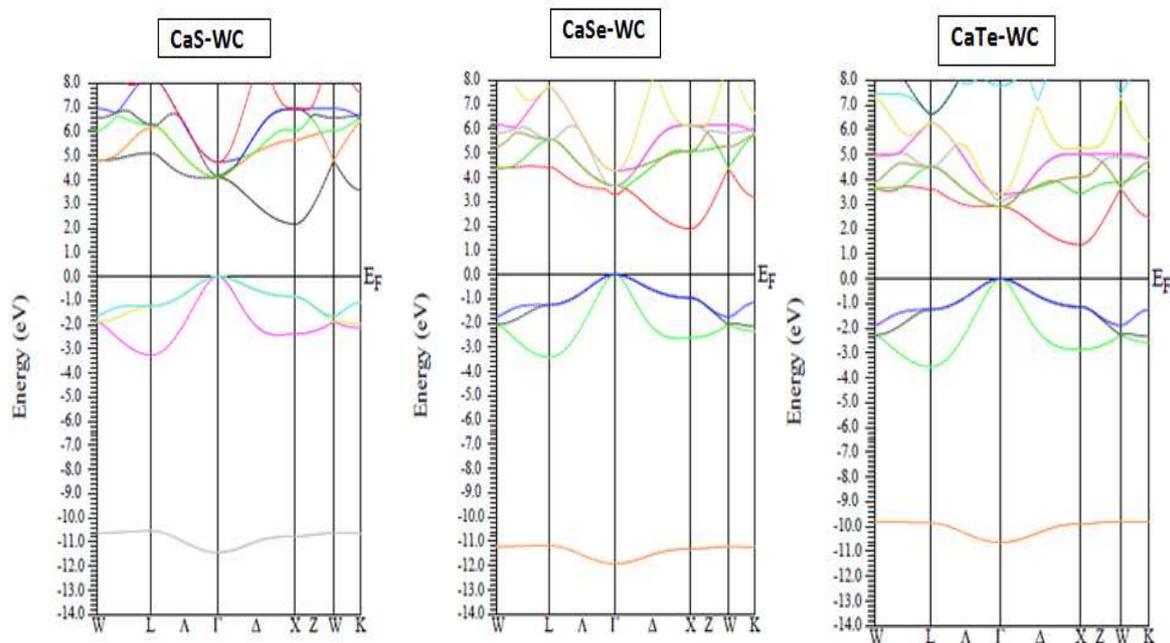
III.4.1.3 Propriétés électroniques

III.4.1.3.1 Les structures des bandes

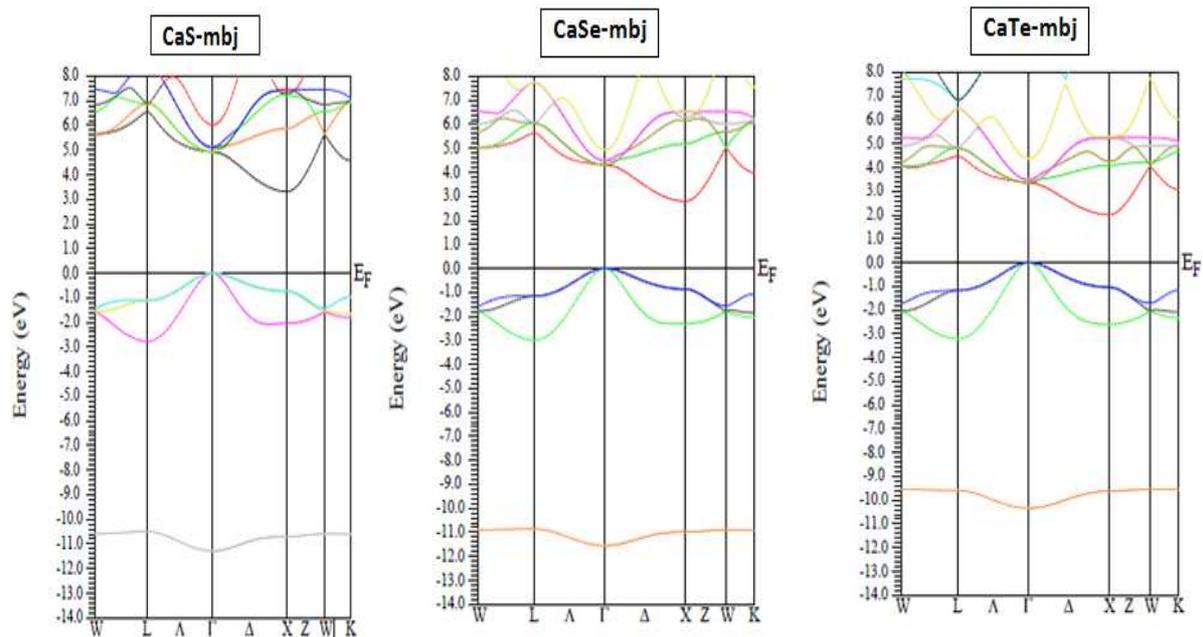
Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques, décrite par la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde k c'est à dire $E = E(k)$ [27].

Dans cette section, nous avons effectué le calcul des structures de bandes électroniques des composés $CaXetCdX$ ($X = S, Se, Te$) dans leurs phase B1 (rocksalt) et B3 (Zinc Blende) respectivement, en utilisant les paramètres du réseau optimisés précédemment.

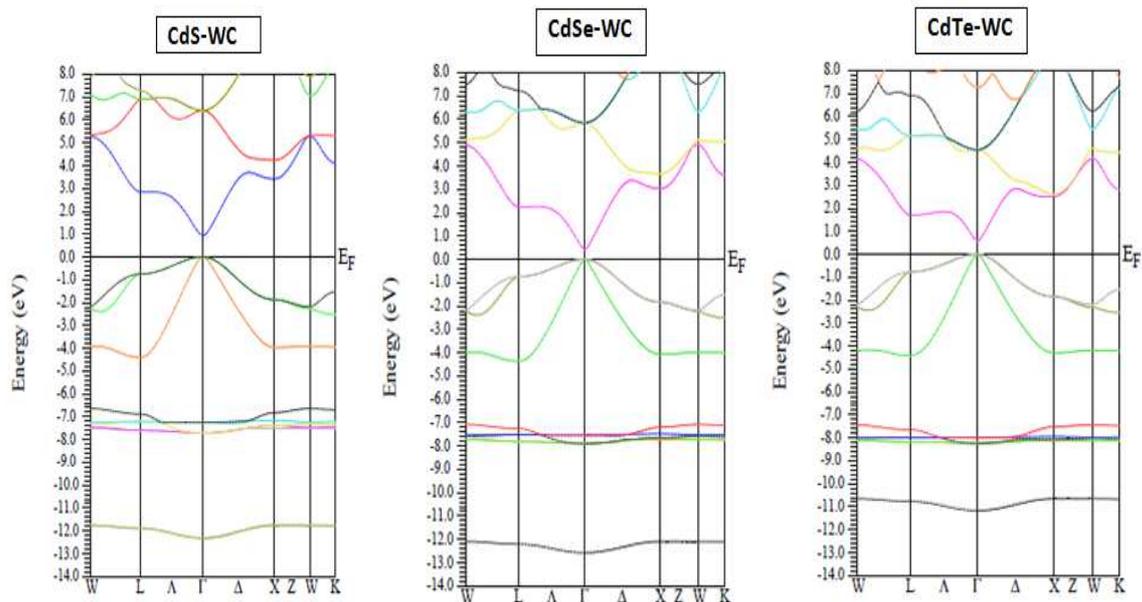
La figure (III.1) montre les structures de bandes des composés CaX et CdX ($X = S, Se, Te$) dans leurs phases de stabilité, où les structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin irréductible en utilisant l'approximation GGA-WC ainsi que l'approximation mbj.



(a)



(b)



(a)

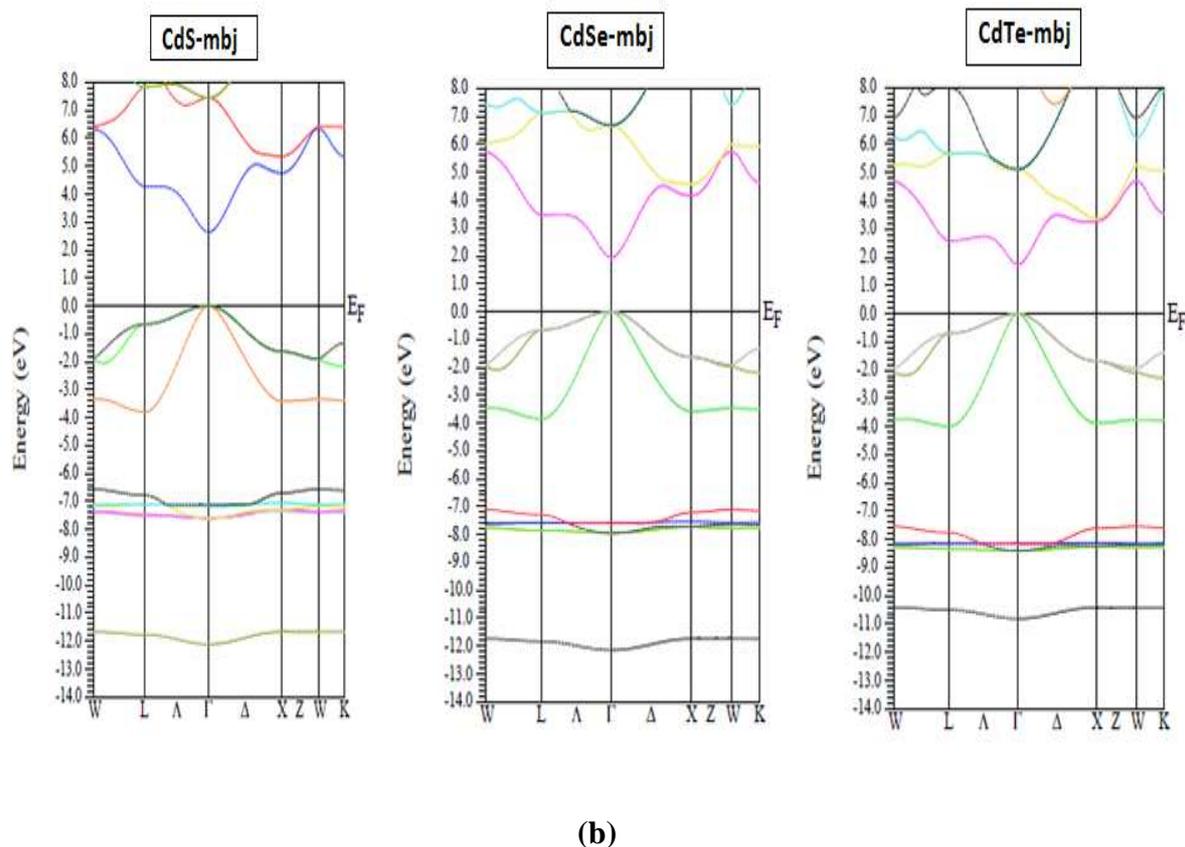


Figure III.3. La structure de bande des composés CaX et CdX ($X = S, Se, Te$) dans la phase rocksalt et zinc blende respectivement, avec les approximations : (a) $GGA-WC$ et (b) mBj .

D'après la figure (III.3), on remarque que les profils des courbes sont similaires pour les deux approximations, la différence apparaît au niveau des valeurs numériques des gaps.

Pour les composés CaX ($X=S, Se, Te$), on observe que l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ et l'énergie minimale de la bande de conduction au point X , donc ces composés possèdent un gap indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$.

Les composés CdX ($X=S, Se, Te$) possèdent un gap direct car le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent au centre de la zone de Brillouin (point Γ).

Les valeurs des gaps d'énergies obtenues par les deux approximations sont groupées dans le tableau (III.3).

Tableau III.3. Les Valeurs des gaps d'énergies indirects et directs des composés CaX et CdX ($X = S, Se, Te$) par les deux approximations : $GGA-WC$ et mBj dans la phase rocksalt et Zinc blende respectivement.

Composé	Les gaps énergétiques (eV)					
	Nos calculs				Exp	Autre calculs
	WC-GGA		mBJ			
	$(\Gamma \rightarrow \Gamma)$	$(\Gamma \rightarrow X)$	$(\Gamma \rightarrow \Gamma)$	$(\Gamma \rightarrow X)$		
CaS	-	2.182	-	3.318	3.5 ^q	2.39 ^k , 3.18 ^k , 1.53 ^m , 3.2 ⁿ .
CaSe	-	1.898	-	2.801	3.85 ^r	2.1 ^k , 2.08 ^k , 2.81 ^k
CaTe	-	1.382	-	2.019	4.07 ^s	2.23 ^k , 1.57 ^k , 1.53 ^o , 2.89 ^m , 1.35 ^p
CdS	0.941	-	2.645	-	2.55 ^t	1.11 ^t , 1.34 ^L
CdSe	0.407	-	1.932	-	1.90 ^t	0.48 ^t , 0.73 ^L
CdTe	0.581	-	1.735	-	1.92 ^t	0.62 ^t , 0.88 ^L

^k: Référence[19], ^L: Référence[25], ^m: Référence [28], ⁿ: Référence[29], ^o: Référence [30],

^p: Référence [31], ^q: Référence[32], ^r: Référence[33], ^s: Référence[34], ^t: Référence[35].

Les valeurs des gaps énergétiques pour CaX et CdX ($X = S, Se, Te$) obtenues par l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport à ceux de l'expérience.

Cependant, une nette amélioration des gaps et une meilleure concordance avec l'expérience et avec d'autres calculs est observée en utilisant l'approximation mBj

III.4.1.3.2 Densité d'états

Dans la physique du solide, la densité d'états électroniques ou DOS, définit le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

La nature des structures de bandes, est trouvée après le calcul des densités d'états totales et partielles des composés CaX dans la phase rocksalt et des composés CdX ($X = S, Se, Te$) dans la phase Zinc blende en utilisant les approximations GGA(WC) et mBj.

Les figures (III.4-III.21), illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues pour les composés CaX et CdX ($X=S, Se, Te$), on remarque que l'allure des courbes obtenues avec les deux approximations sont similaires, les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetée sur des orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p). Le niveau de l'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

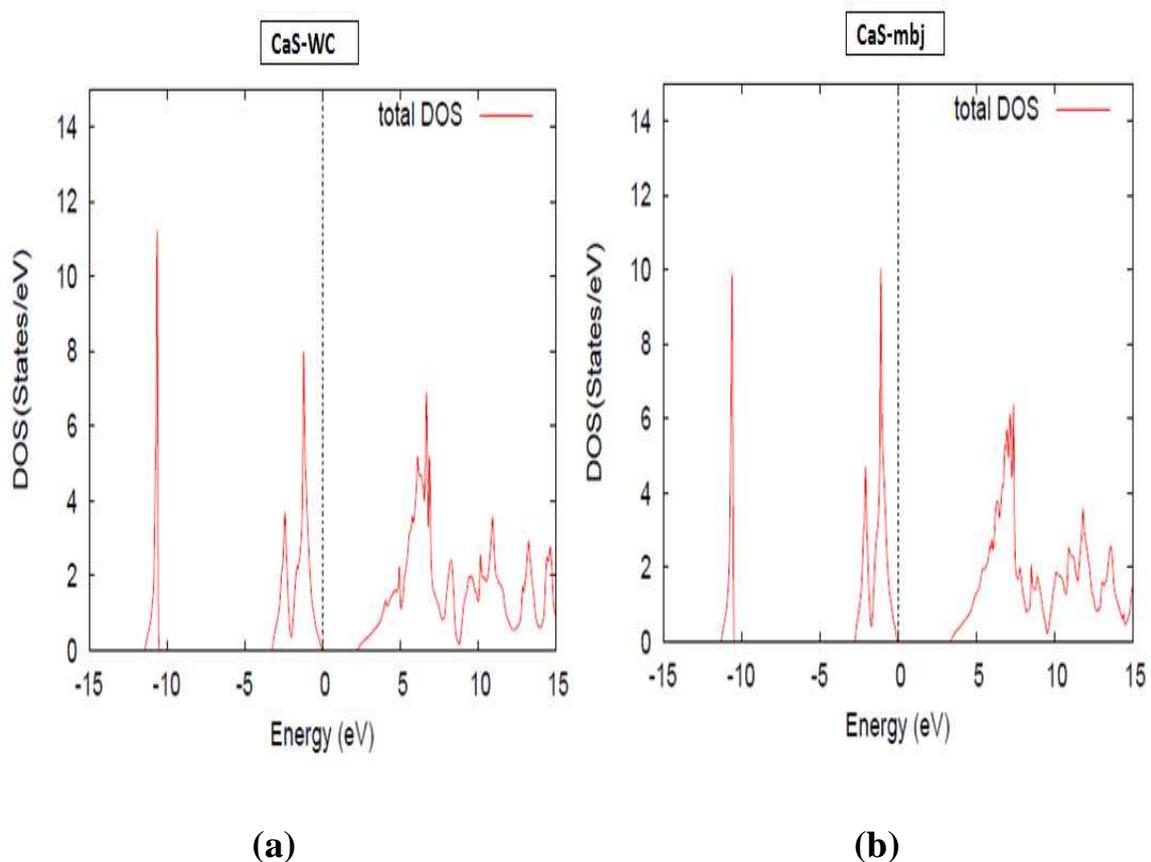


Figure III.4 La densité d'état totale du CaS dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

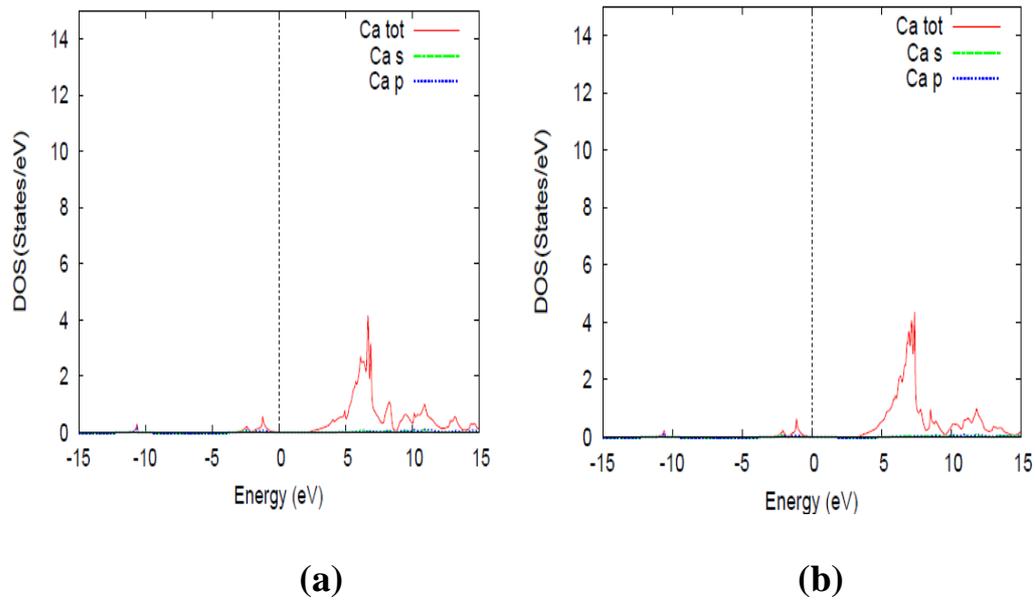


Figure III.5. La densité d'état totale du CaS dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

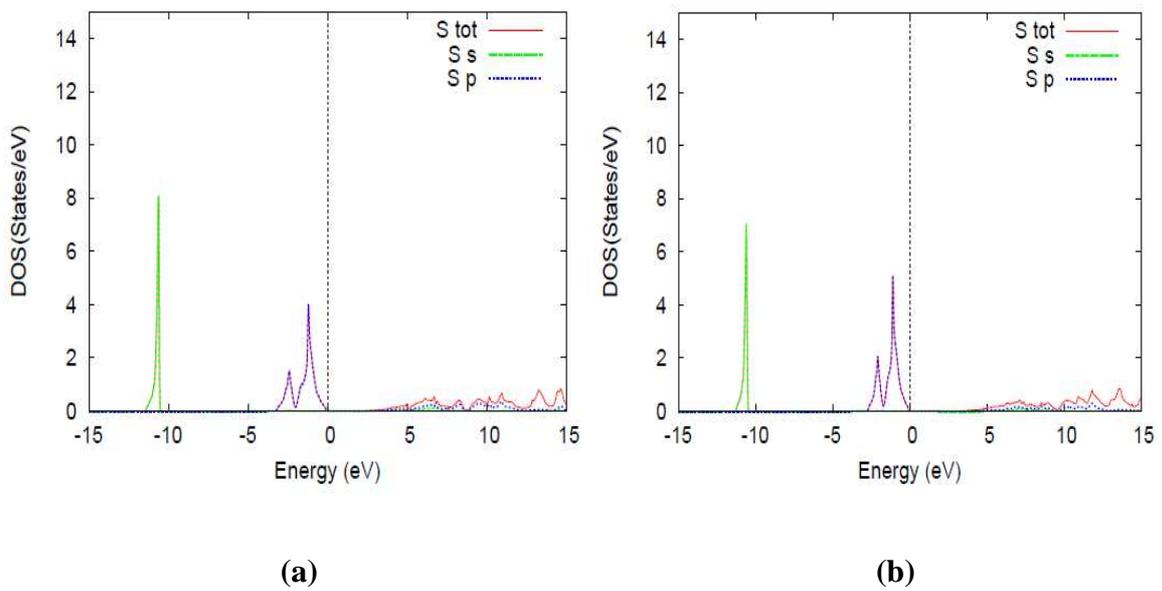


Figure III.6. La densité d'état totale du CaS dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

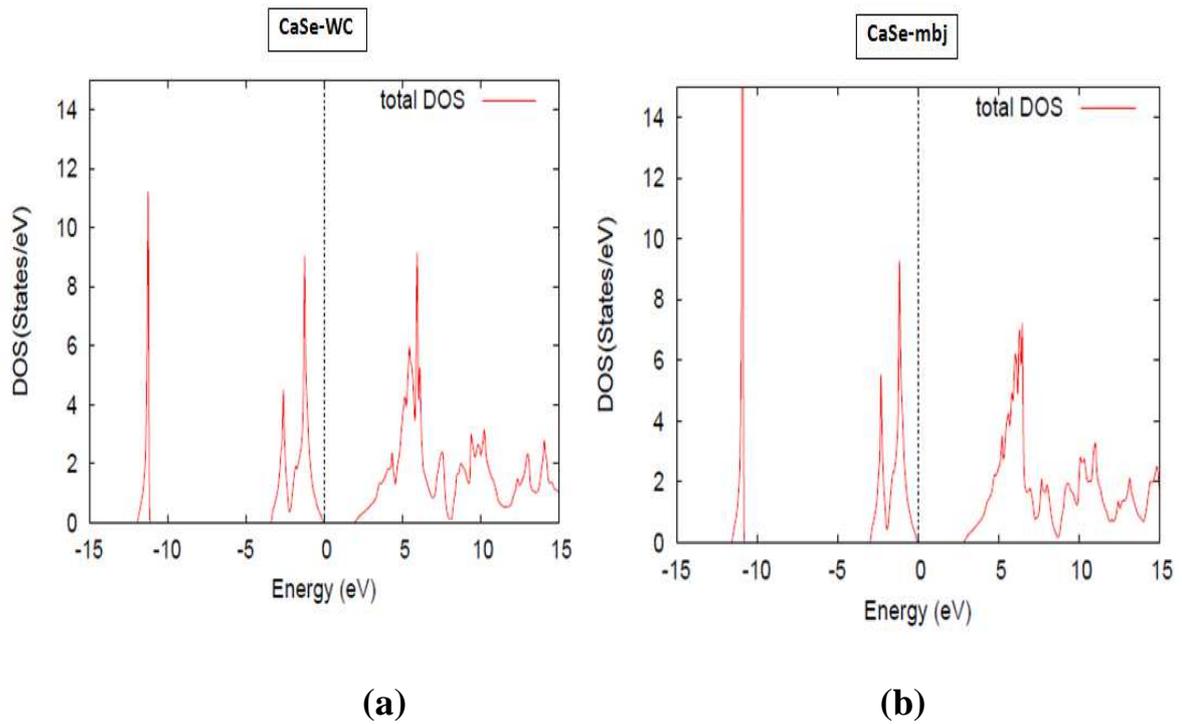


Figure III.7. La densité d'état totale du *CaSe* dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) *WC-GGA* et (b) *mBJ*.

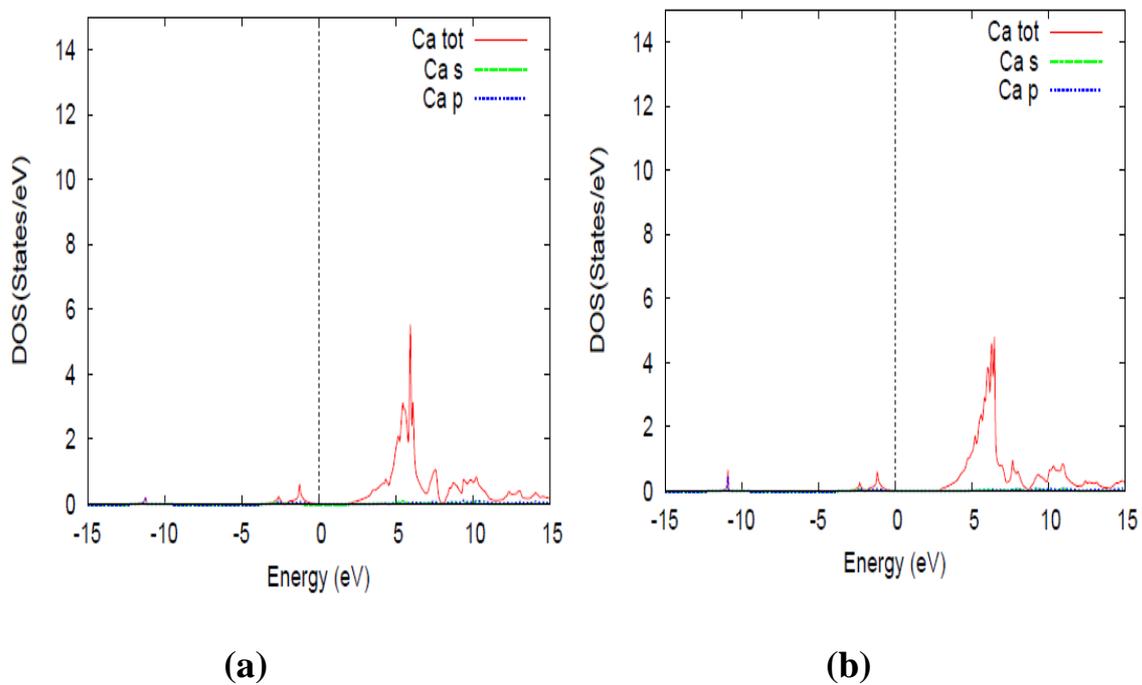


Figure III.8. La densité d'état totale du *CaSe* dans la structure rocksalt, l'atome « *Ca* » en utilisant l'approximation : (a) *WC-GGA* et (b) *mBJ*.

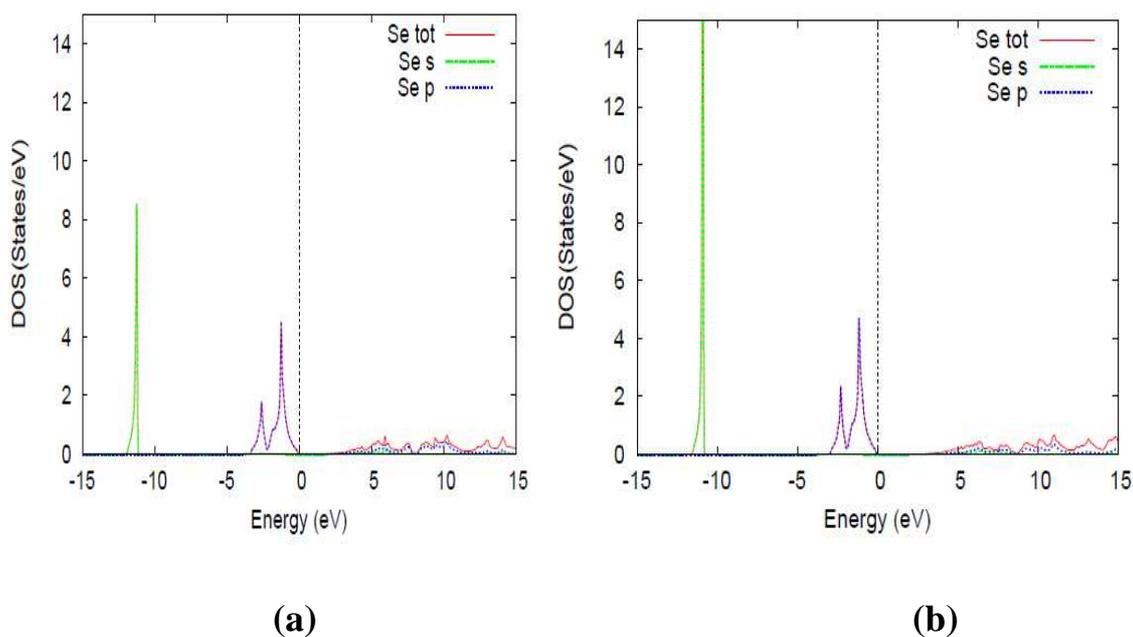


Figure III.9. La densité d'état totale du $CaSe$ dans la structure rocksalt, l'atome « Se » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

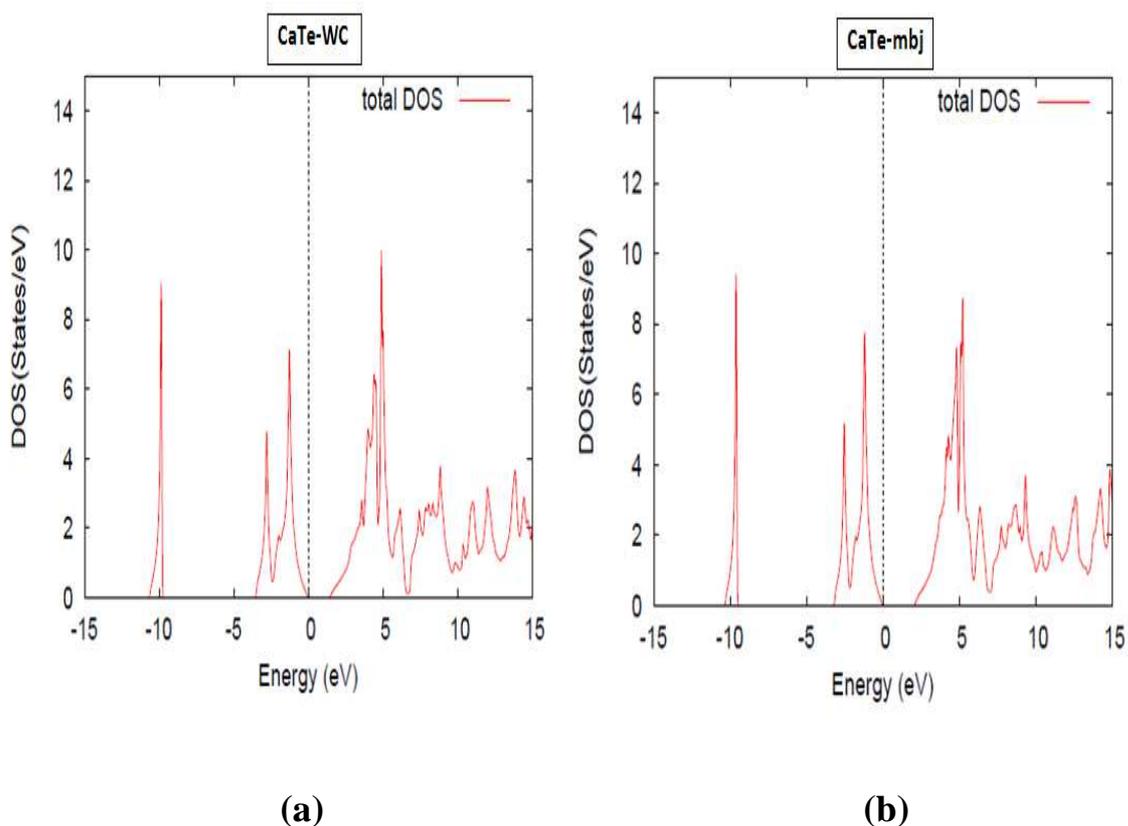


Figure III.10. La densité d'état totale du $CaTe$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

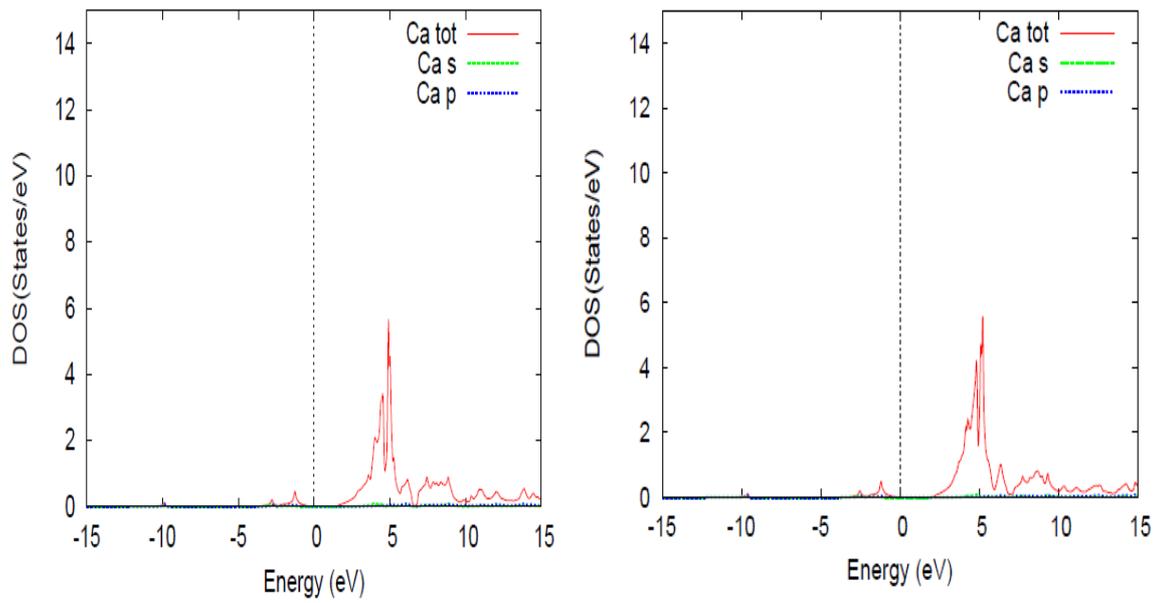


Figure III.11. La densité d'état totale du $CaTe$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

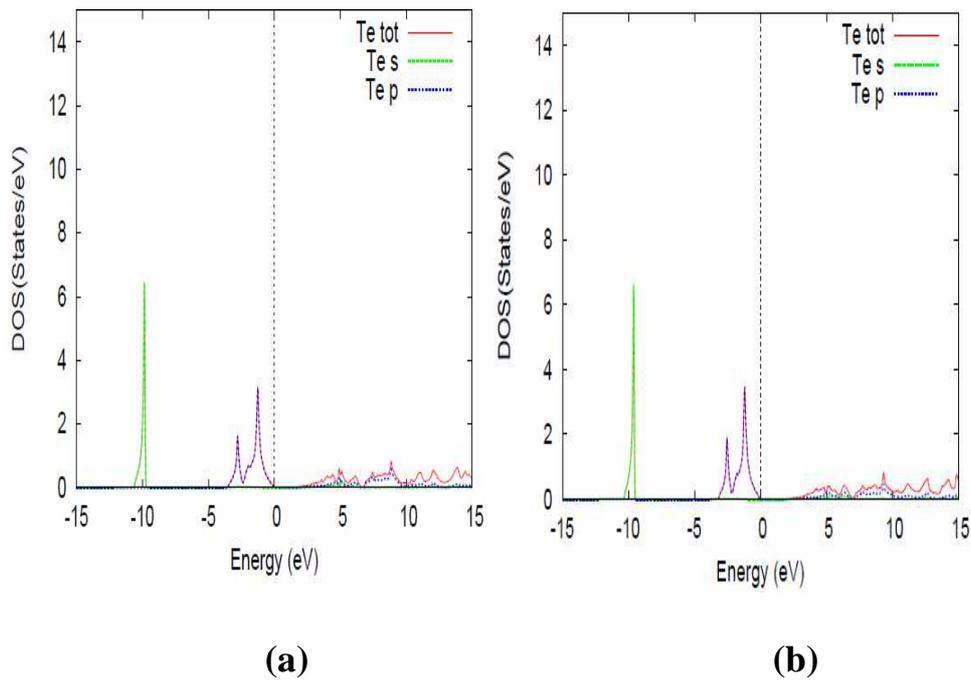


Figure III.12. La densité d'état totale du $CaTe$ dans la structure rocksalt, l'atome « Te » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

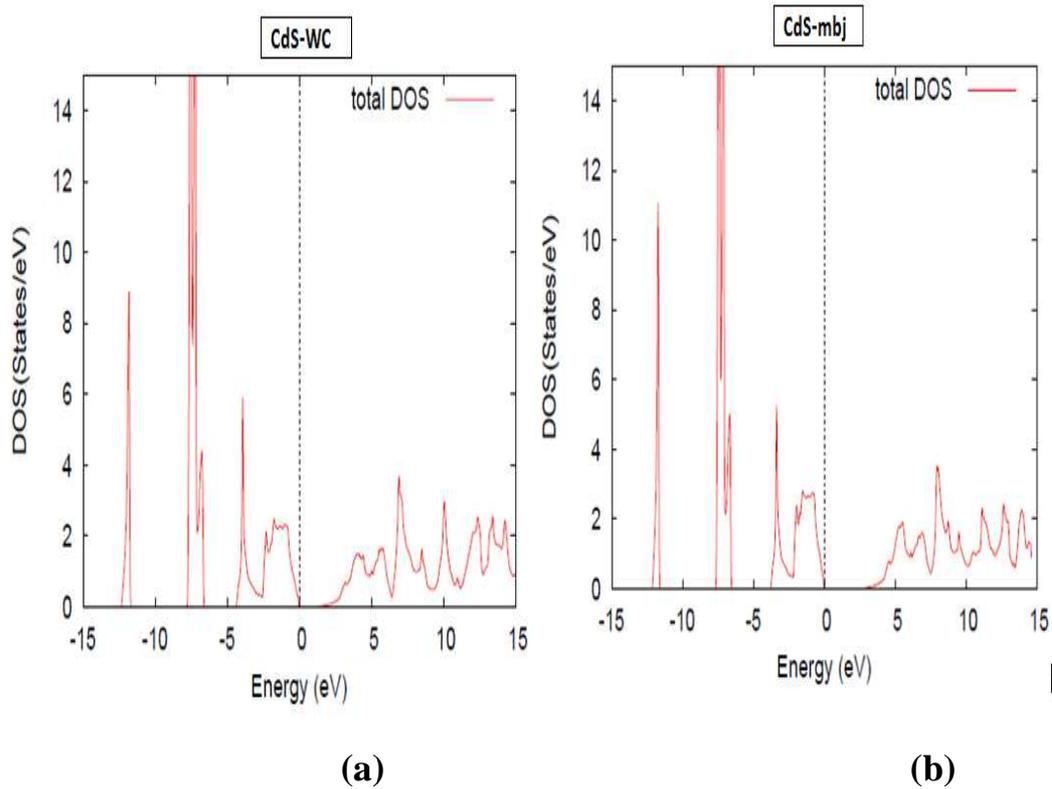


Figure III.13. La densité d'état totale du CdS dans la structure Zinc Blende en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

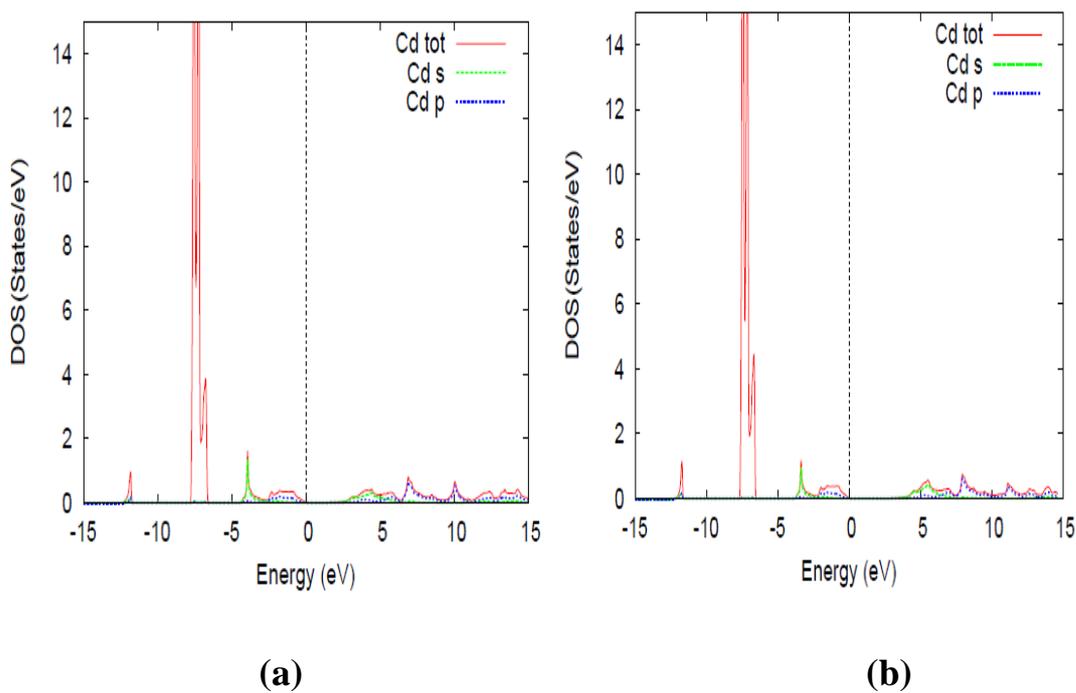


Figure III.14. La densité d'état totale du CdS dans la structure Zinc Blende, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

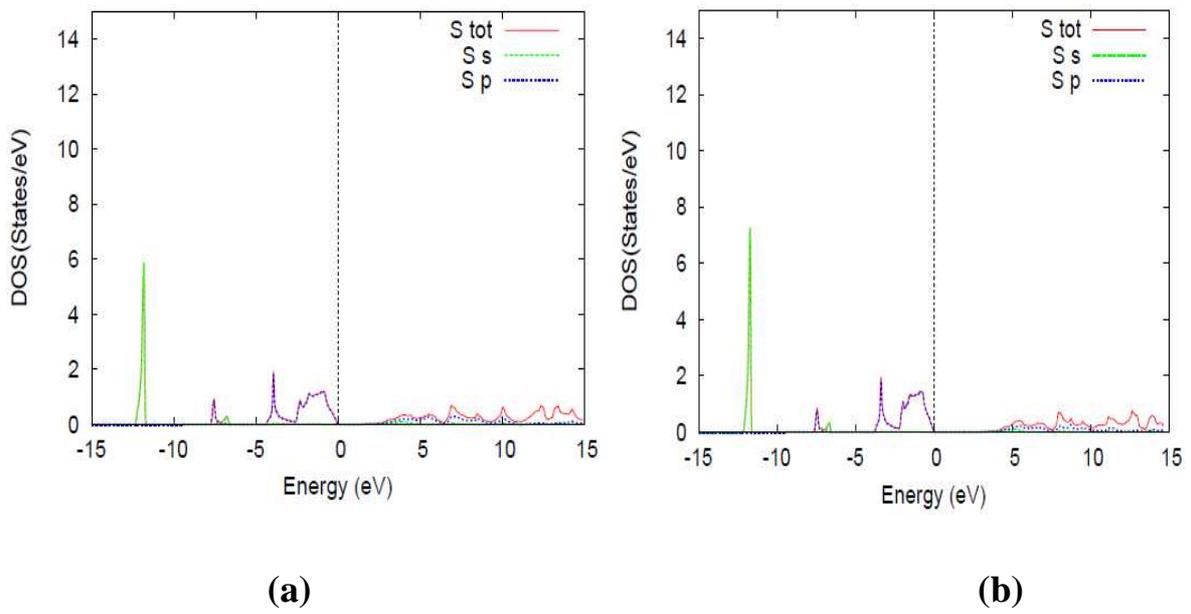


Figure III.15. La densité d'état totale du CdS dans la structure Zinc Blende, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .

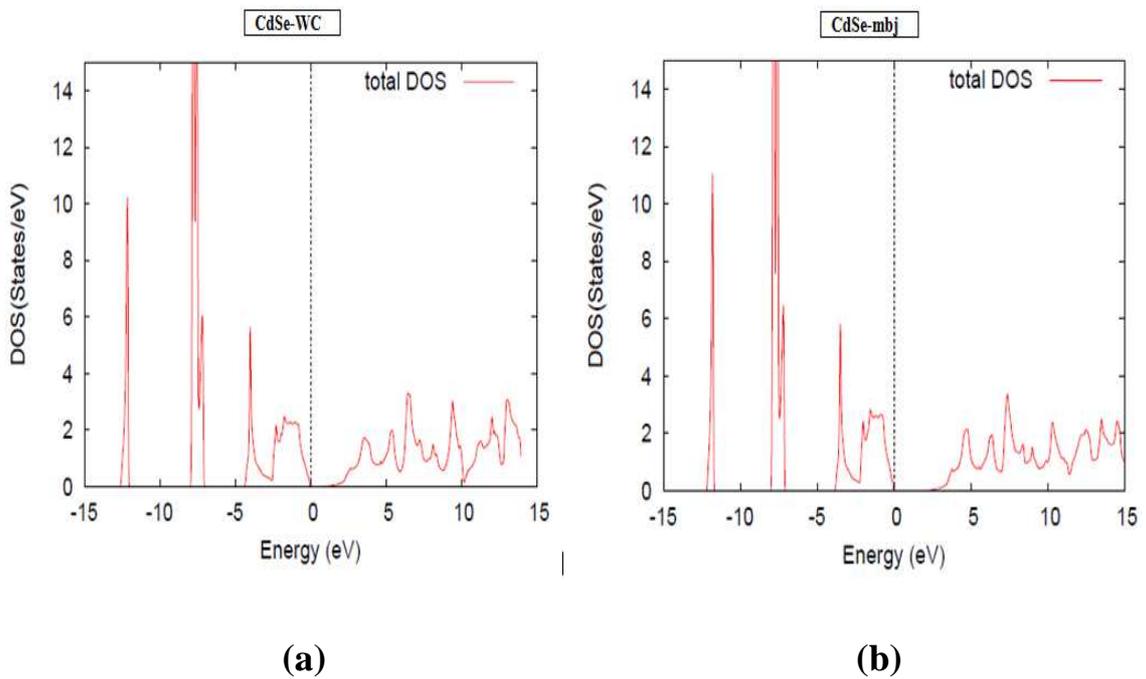


Figure III.16. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mBJ .

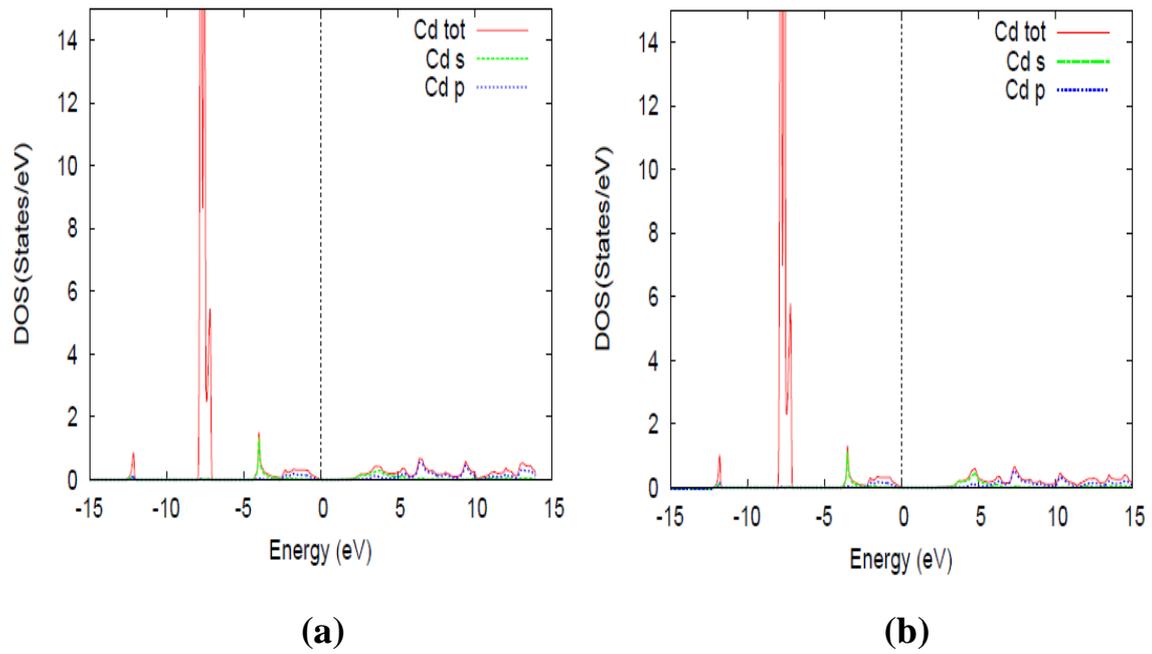


Figure III.17. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .

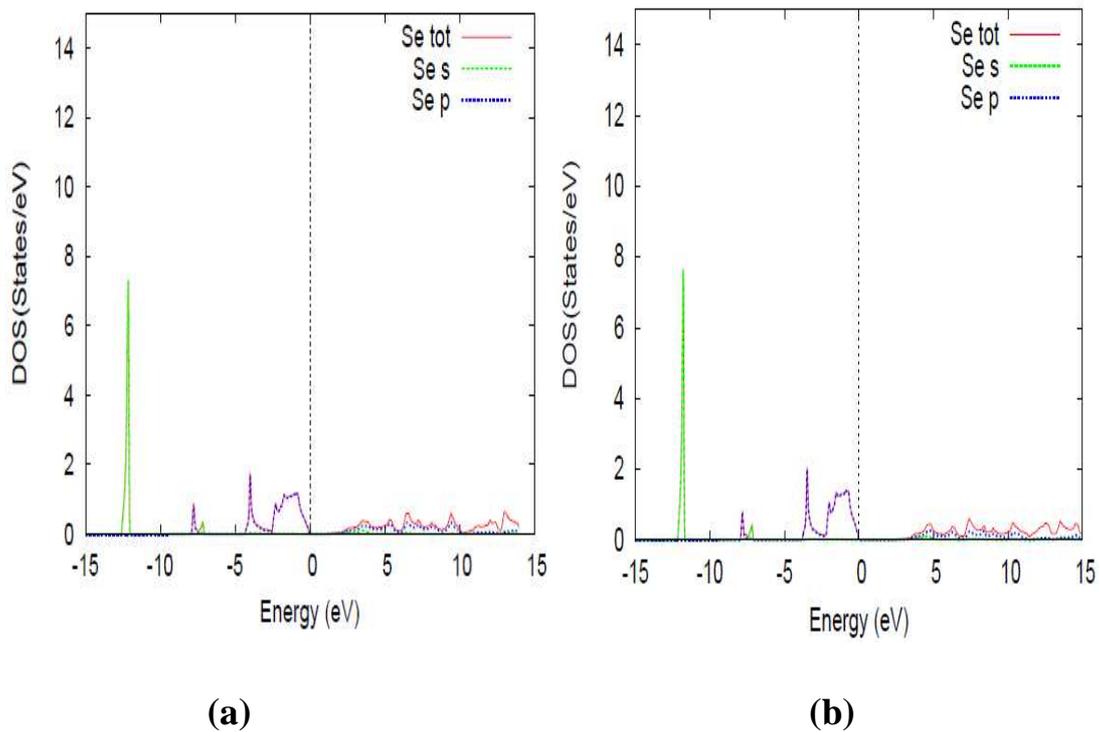


Figure III.18. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende, l'atome « Se » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .

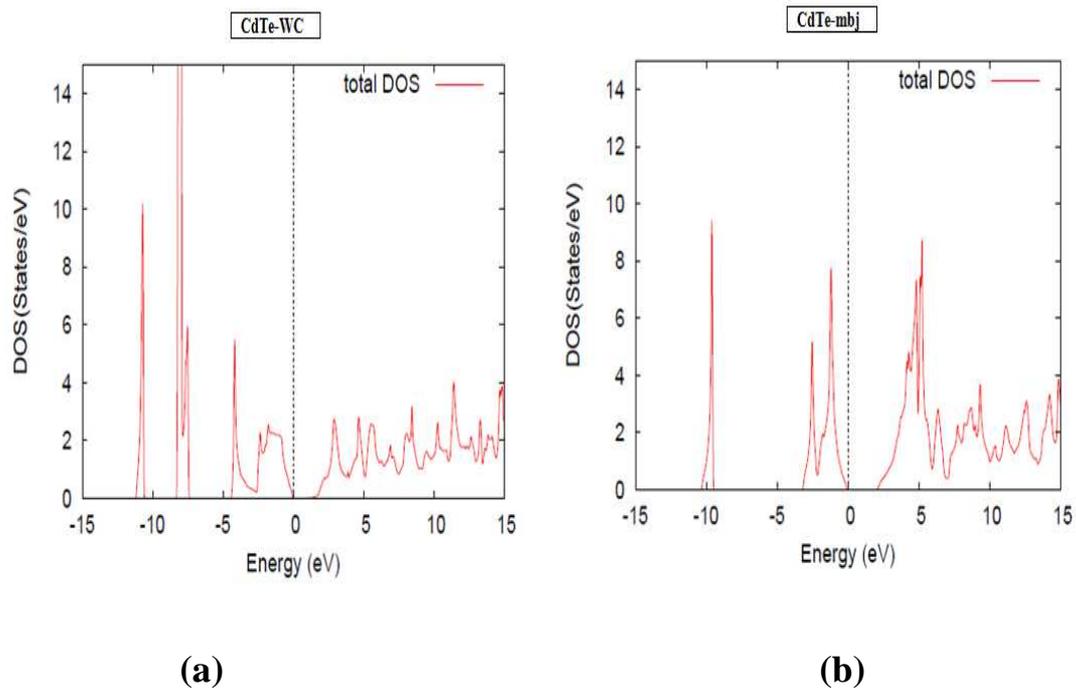


Figure III.19. La densité d'état totale du $CdTe$ dans la structure Zinc Blende en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .

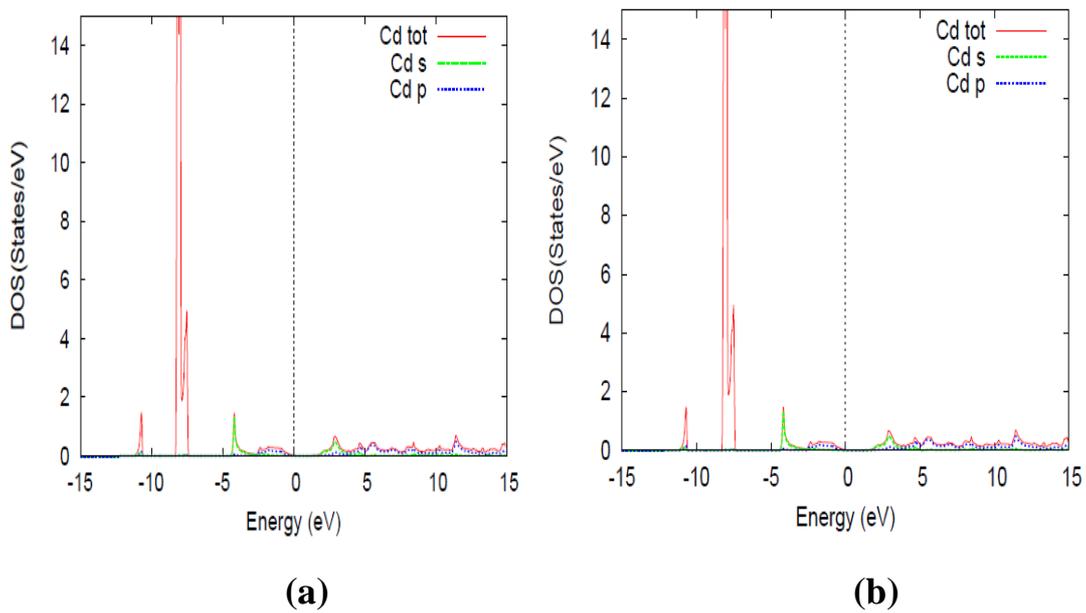


Figure III.20. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .

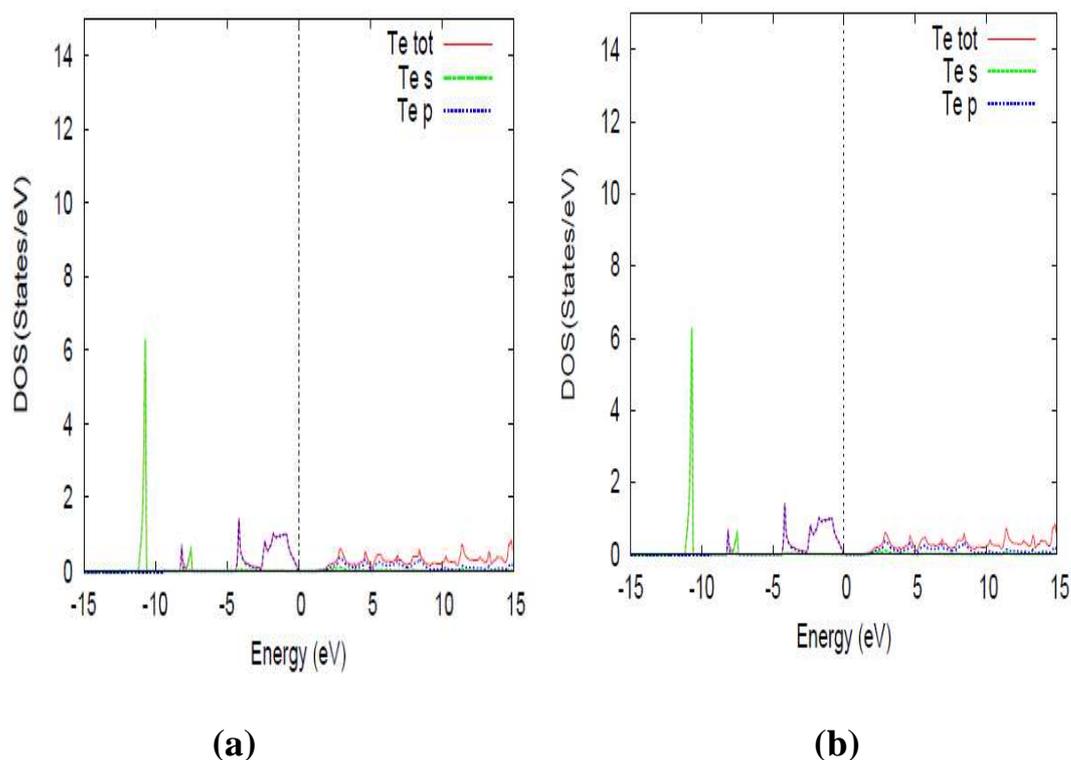


Figure III.21. La densité d'état totale du $CdSe$ dans la structure Zinc Blende, l'atome « Te » en utilisant l'approximation : (a) $WC-GGA$ et (b) mbj .

D'après les figures précédentes nous soulignons l'existence de deux régions au-dessous du niveau de Fermi et une au-dessus de ce niveau.

Pour le semi-conducteur CaX et CdX la première région de $-15 \rightarrow -10$ est dominée par les états s de X ($X=S, Se, Te$) ; la structure qui suit de $-5 \rightarrow 0$ est dominée par les états p de X ($X=S, Se, Te$) avec une négligeable contribution d'états s et p de Ca et Cd ; la dernière structure de $0 \rightarrow 15$ est dominée par les états s et p de X ($X=S, Se, Te$) et une faible contribution des états s et p de Ca et Cd .

III.4.2 Composés ternaires

III.4. 2.1 Détails de calcul

Les calculs sont effectués avec les mêmes paramètres utilisés pour les composés binaires (rayon R_{MT} , moment angulaire L_{max} , rayon de coupure $R_{MT}K_{max}$ et l'énergie totale....etc.). Le nombre de points spéciaux dans la zone réduite de Brillouin est pris égal à 1000. L'approximation $GGA(WC)$, a été utilisée pour exprimer le potentiel d'échange et de corrélation. Notre alliage ternaire a été modélisé par des super-cellules répétées de huit

atomes occupant les positions $(0, 0, 0)$; $(0.5, 0.5, 0)$; $(0.5, 0, 0.5)$; $(0, 0.5, 0.5)$; $(0.5, 0.5, 0.5)$; $(0, 0, 0.5)$; $(0, 0.5, 0)$ et $(0.5, 0, 0)$.

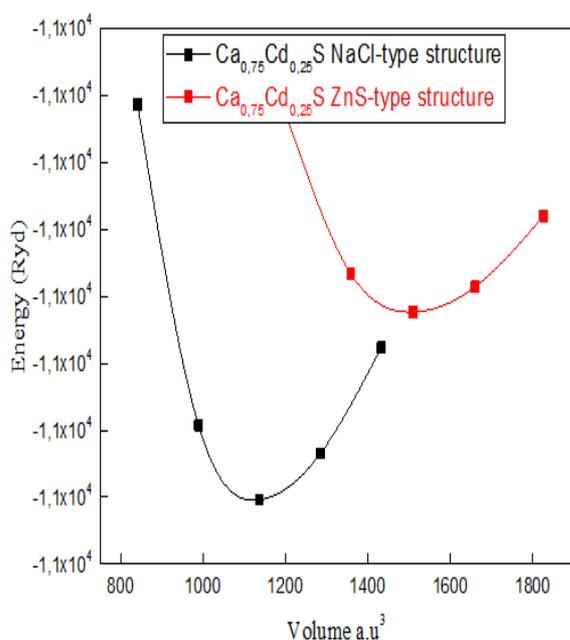
III.4.2.2 Etude de la stabilité de phase

En consultant les courbes obtenues de la variation de l'énergie totale en fonction du volume par l'approximation $GGA(WC)$ dans la phase rocksalt et la phase Zinc Blende de notre alliage, on remarque que l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X=S, Se, Te)$ présente une stabilité dans la phase rocksalt (NaCl).

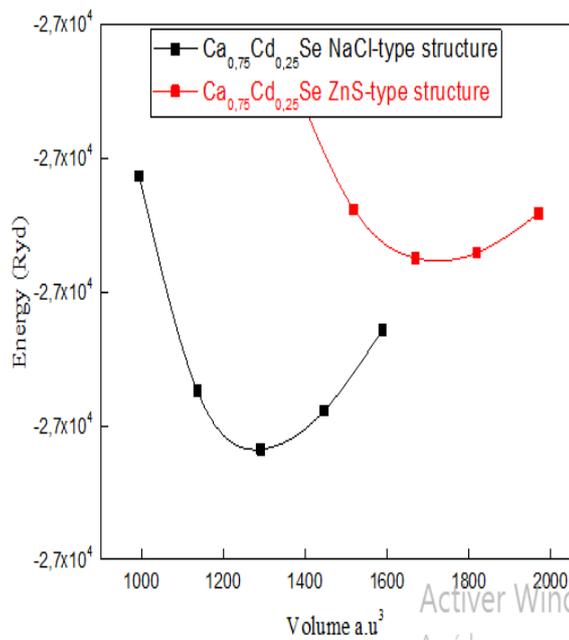
Pour cette raison, les propriétés structurales, électroniques et élastiques vont être étudiées dans la phase rocksalt.

III.4.2.3 Propriétés structurales

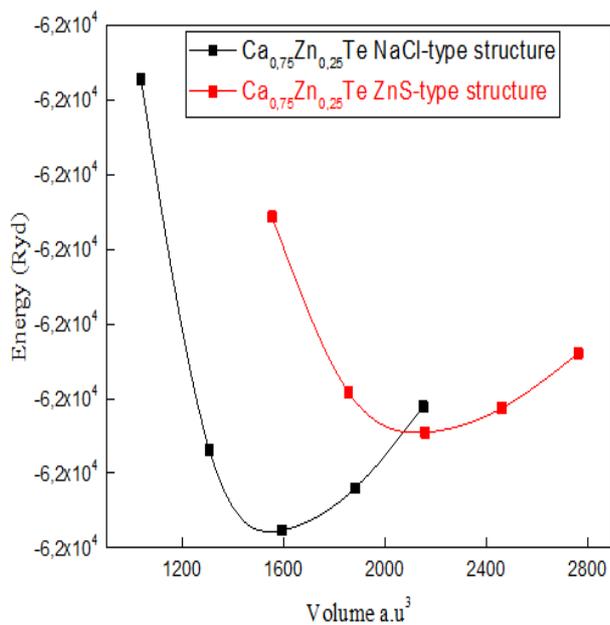
La structure cristalline des alliages ternaires $Ca_xCd_{1-x}X(X = S, Se, Te)$ a été modélisée pour la concentration 0.75. Pour cela le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir de la variation du volume par l'optimisation de l'équation d'état de Birch-Murnaghan[36], afin d'obtenir le paramètre de maille et le module de compressibilité..



(a)



(b)



(c)

Figure III.22. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) calculée par l'approximation $GGA(WC)$: (a) pour S, (b) Se, (c) Te.

Les valeurs des propriétés structurales obtenues sont groupées dans le tableau (III.4).

Tableau III.4. Le paramètre du réseau a_0 et le module de compressibilité B_0 pour l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) dans la phase rocksalt par l'approximation $GGA(WC)$.

Composés	a (GPa)	B (GPa)	B'_0 (GPa)
$Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$	5.5848	65.4780	4.3896
0.75 $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$	5.8220	55.3567	4.4223
$Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$	6.2539	50.8170	6.3551

Les valeurs des modules de compressibilité trouvées montrent que l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ est plus dur que les alliages $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ et $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$.

On note qu'il n'y a aucun travail réalisé sur ces alliages pour comparer nos résultats.

III.4.2.3 Propriétés électroniques

III.4.2.3.1 Structures de bandes

L'étude de la structure électronique des alliages reste une étude fondamentale qui aide à spécifier les propriétés optiques ainsi que le domaine d'application.

Le calcul des structures de bandes de l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) est effectué en utilisant les approximations $GGA(WC)$ et mBj avec les paramètres de réseau optimisés.

Les courbes obtenues pour chaque alliage par les deux approximations dans la phase rocksalt sont illustrées dans les figures (III.23-III.25).

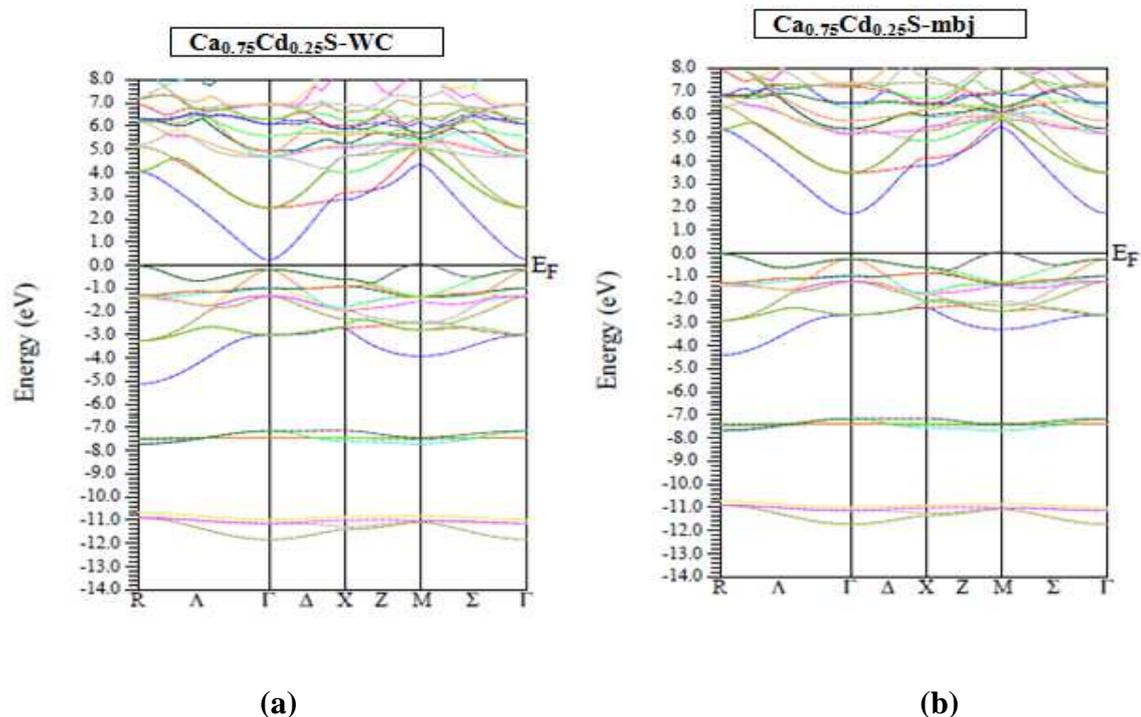


Figure III.23. La structure de bande de $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation: (a) $GGA(WC)$, (b) mBj

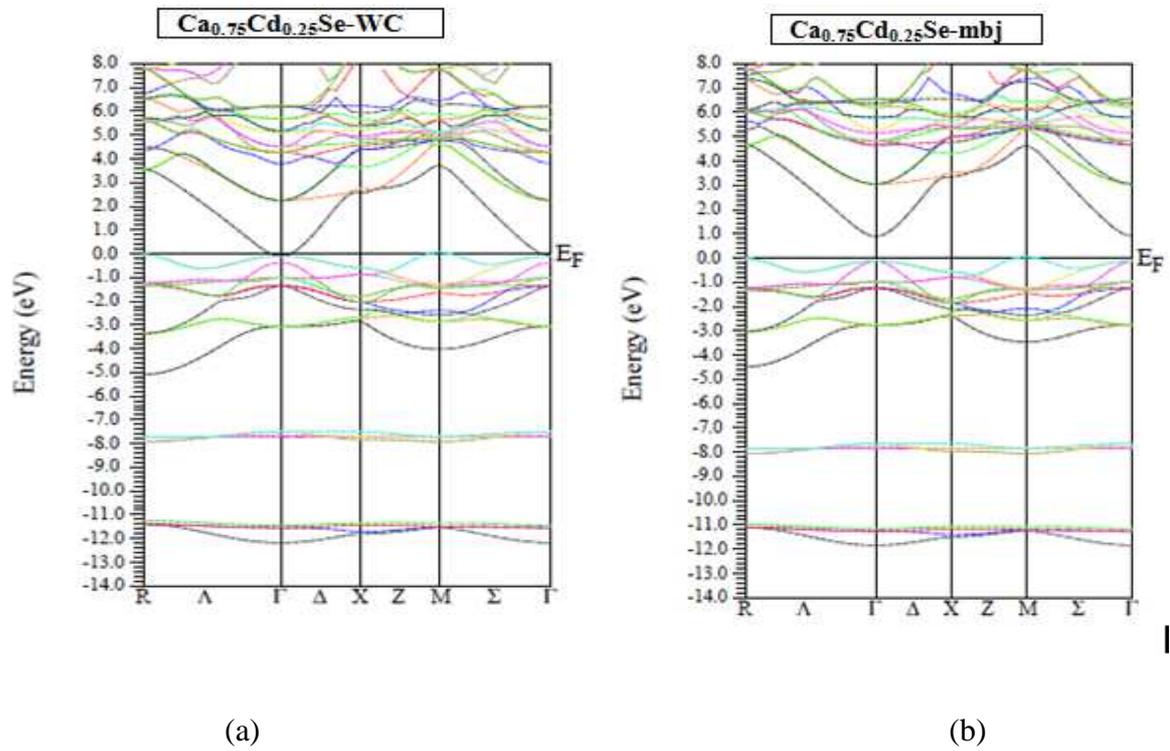


Figure III.24. La structure de bande de $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation: (a) $GGA(WC)$, (b) mBj

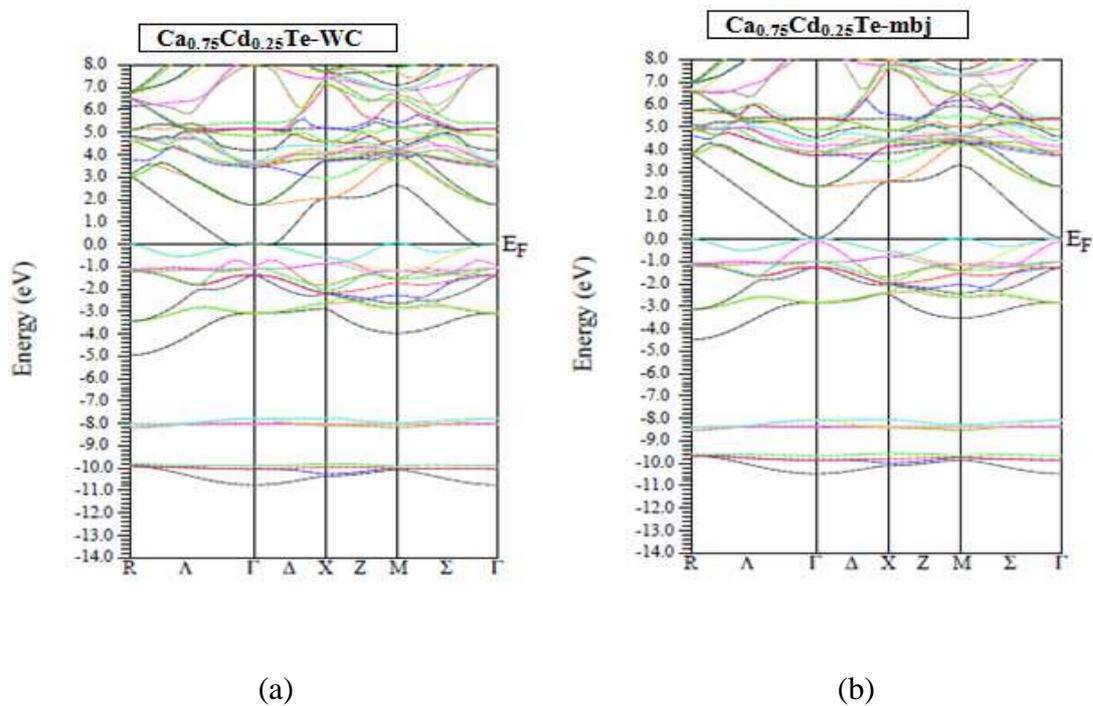


Figure III.25. La structure de bande de $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans la phase rocksalt en utilisant l'approximation: (a) $GGA(WC)$, (b) mBj

Ces figures, montrent que les alliages sont à gaps directs c'est à dire le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au même point Γ .

III.4.2.3.2. Densité d'états

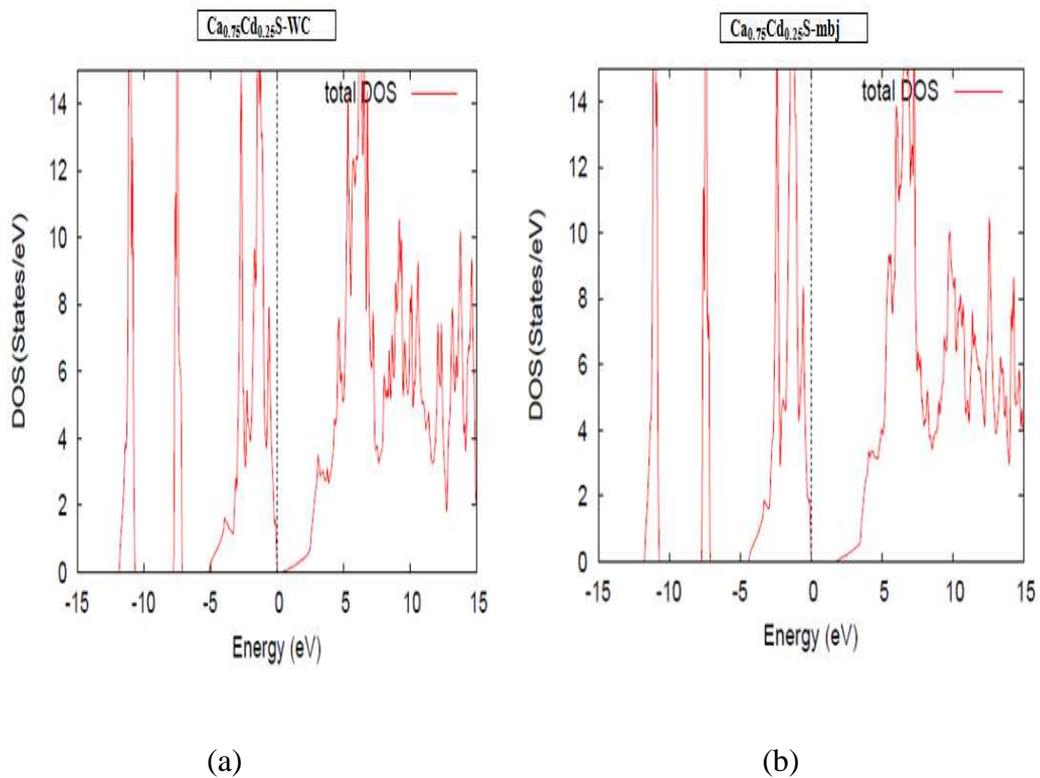


Figure III.26. La densité d'état totale du $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mBj

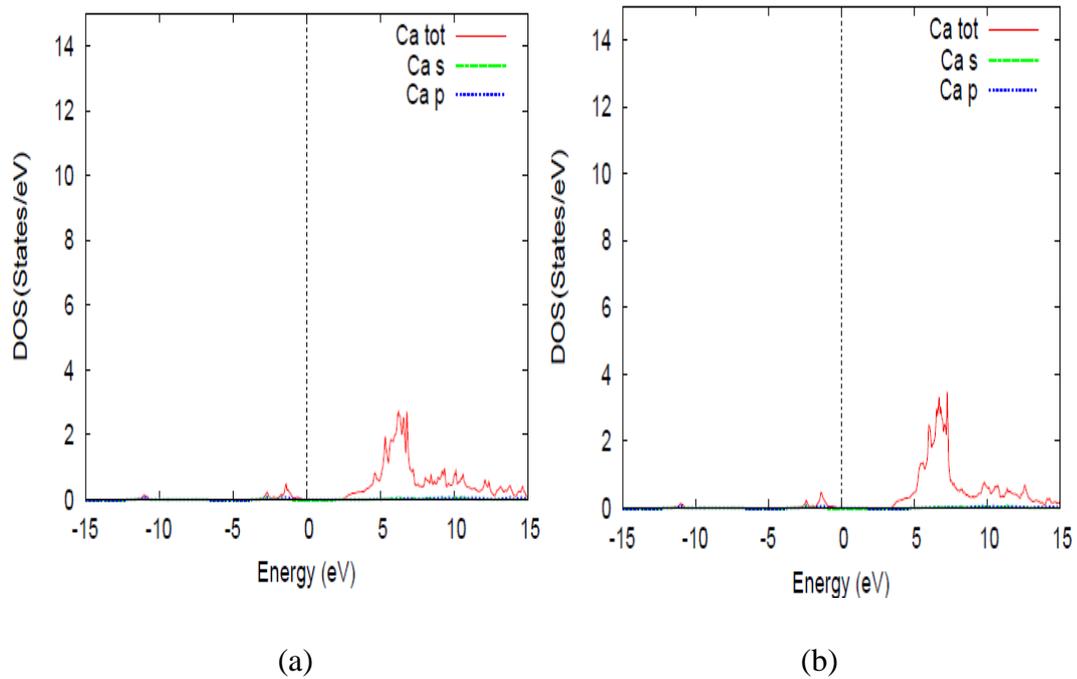


Figure III.27. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la structure rocksalt l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mBj*

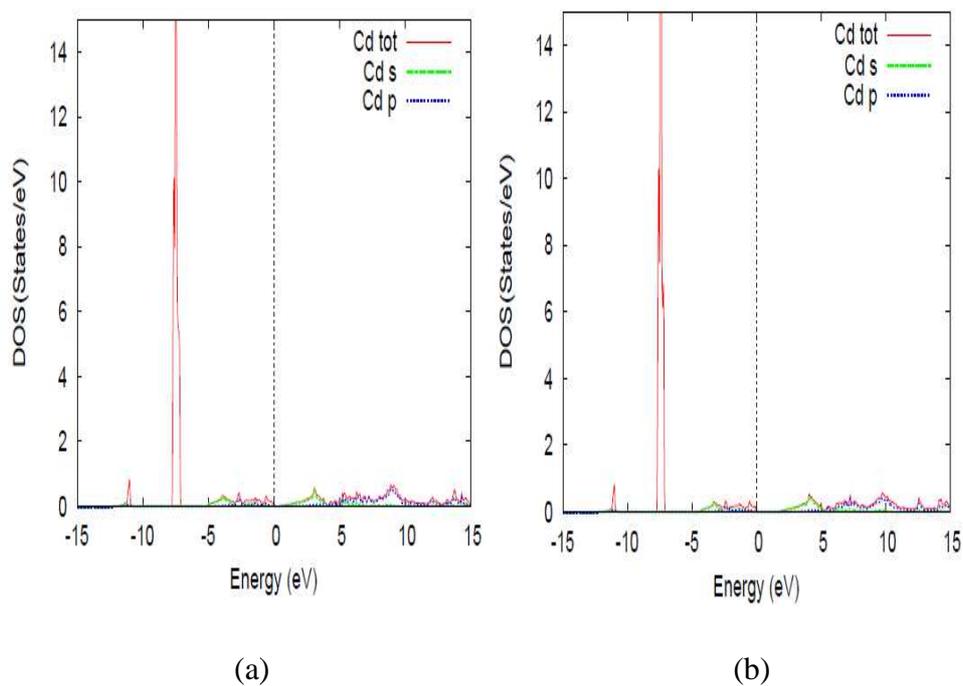


Figure III.28. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la structure rocksalt l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mBj*

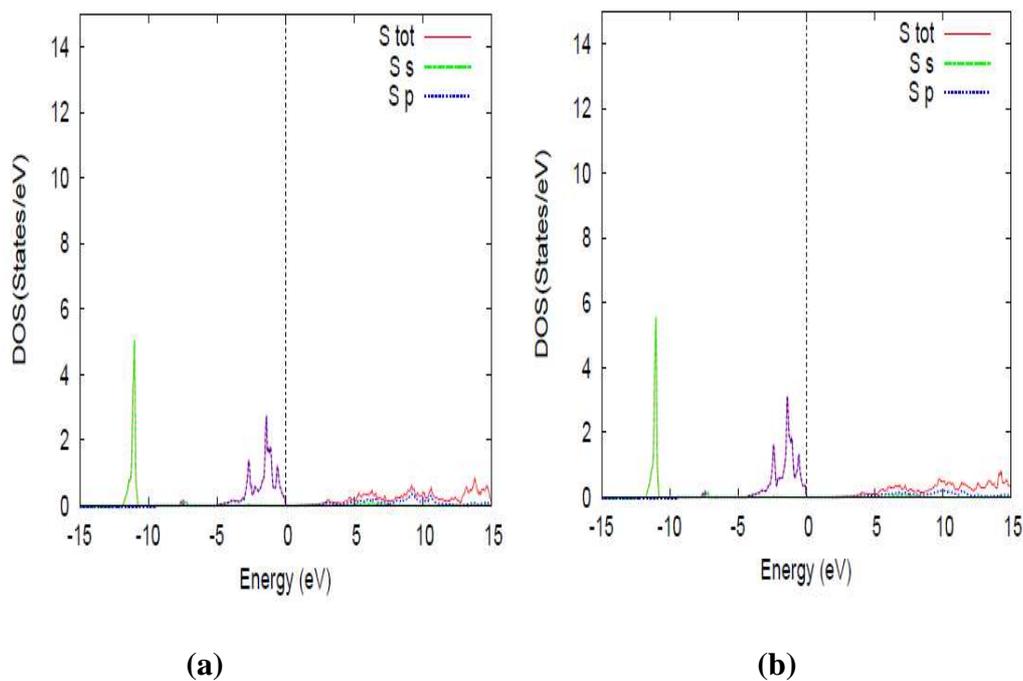


Figure III.29. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ dans la structure rocksalt, l'atome « S » en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mbj*.

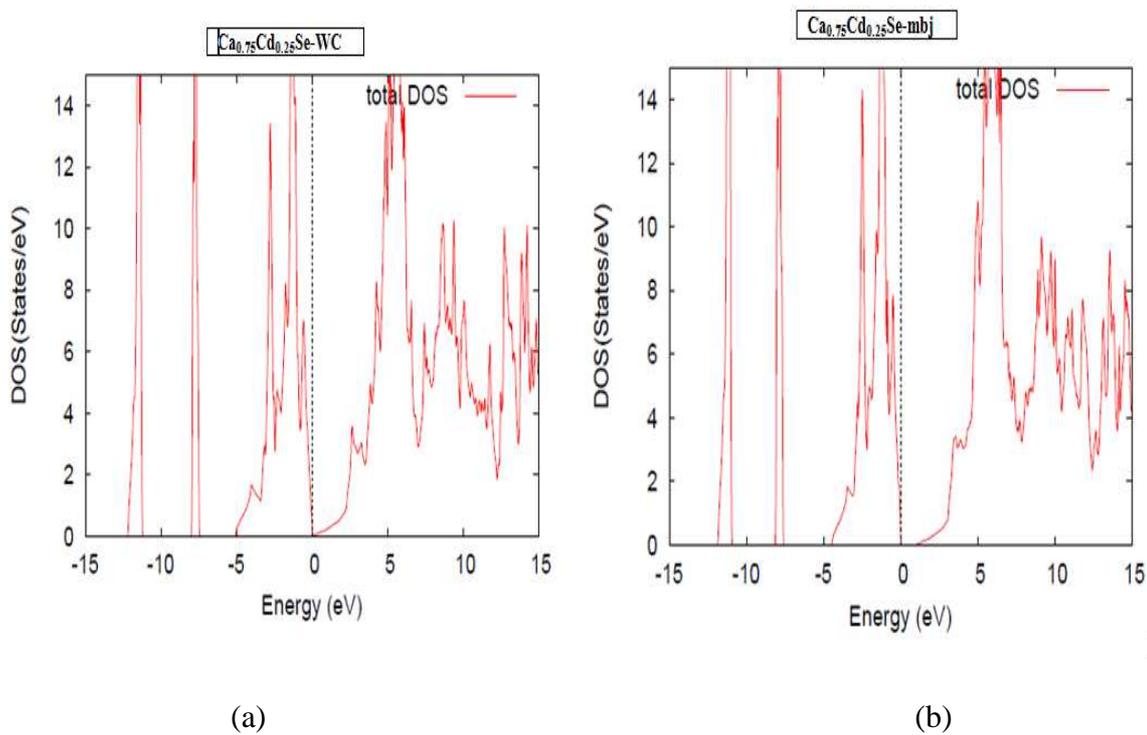


Figure III.30. La densité d'état totale du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mbj*

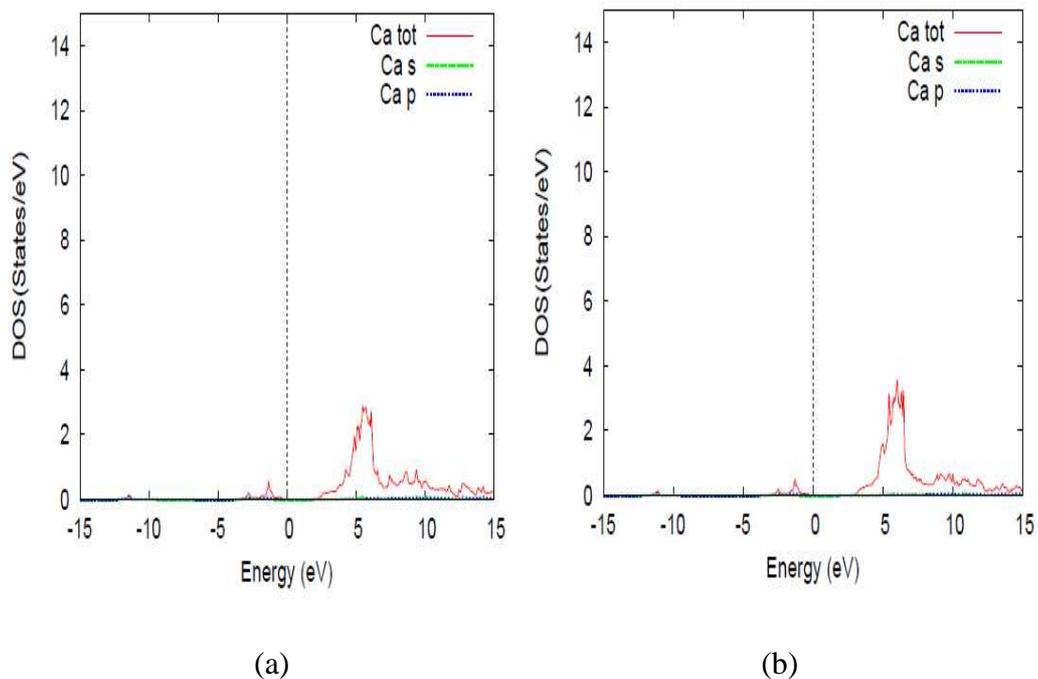


Figure III.31. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mBj*.

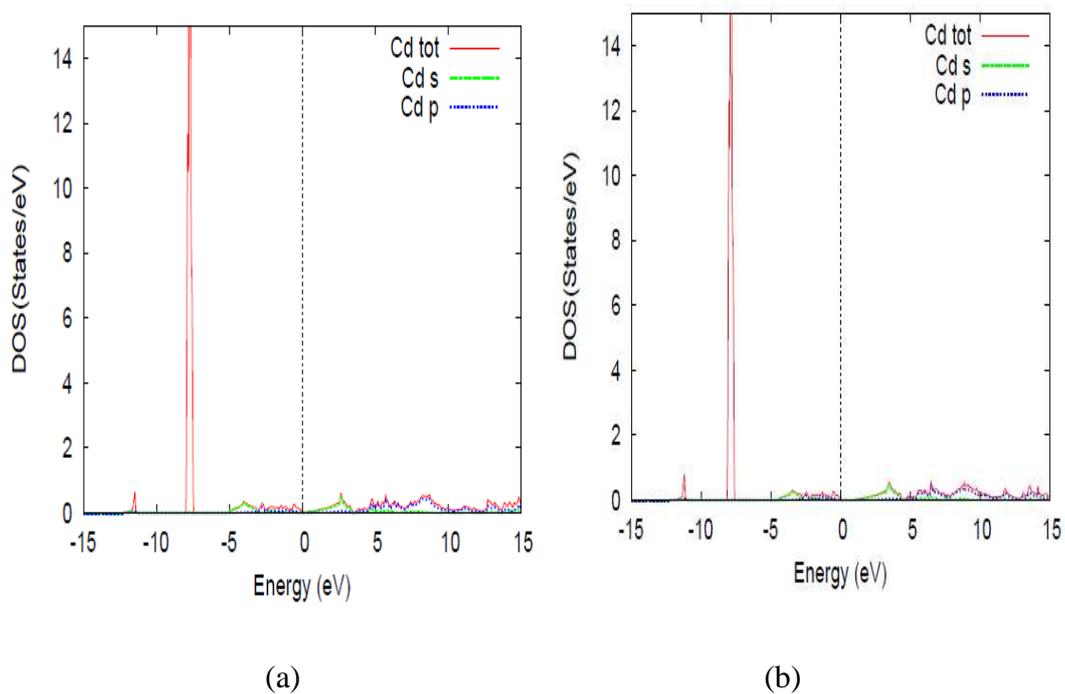


Figure III.32. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ dans la structure rocksalt, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mBj*.

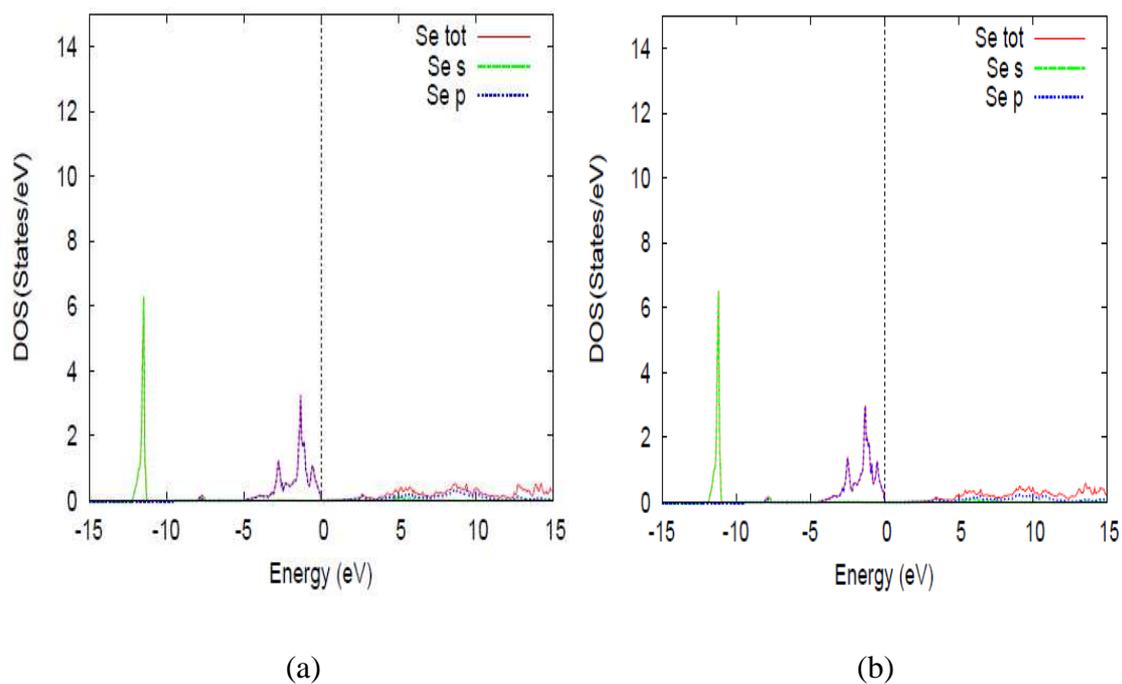


Figure III.33. La densité d'état partielle du $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Se}$ dans la structure rocksalt, l'atome « Se » en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mBj*.

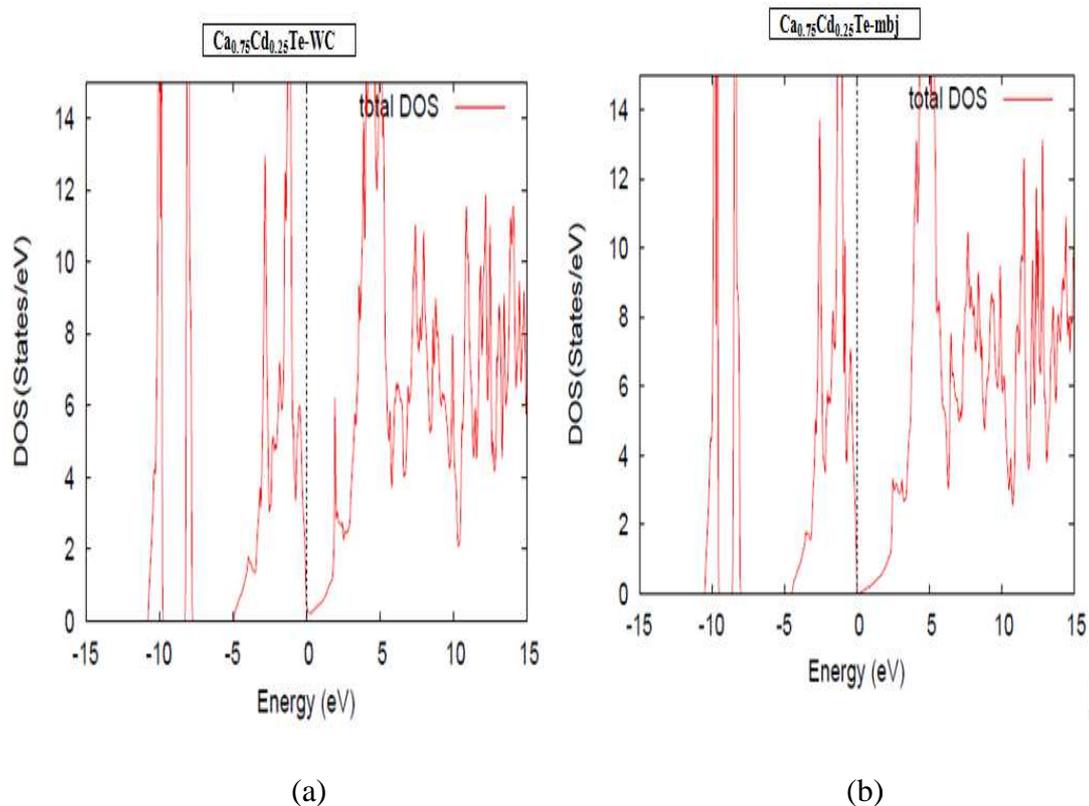


Figure III.34. La densité d'état totale du $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ dans la structure rocksalt en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mBj*.

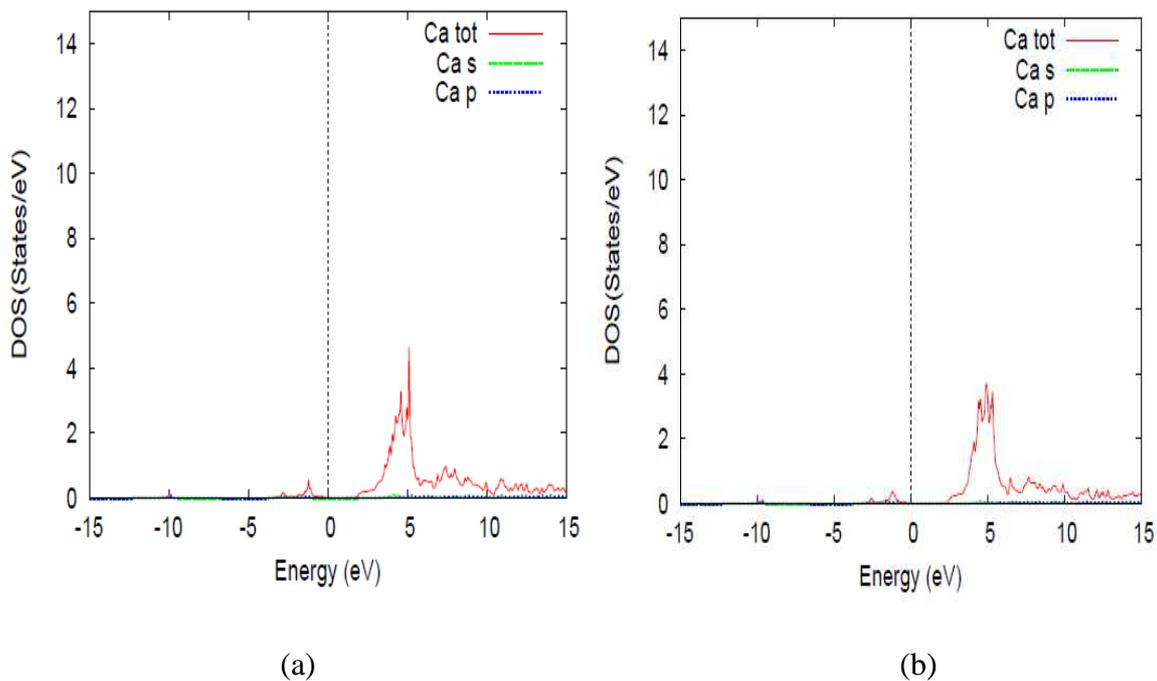


Figure III.35. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans la structure rocksalt, l'atome « Ca » en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mBj*.

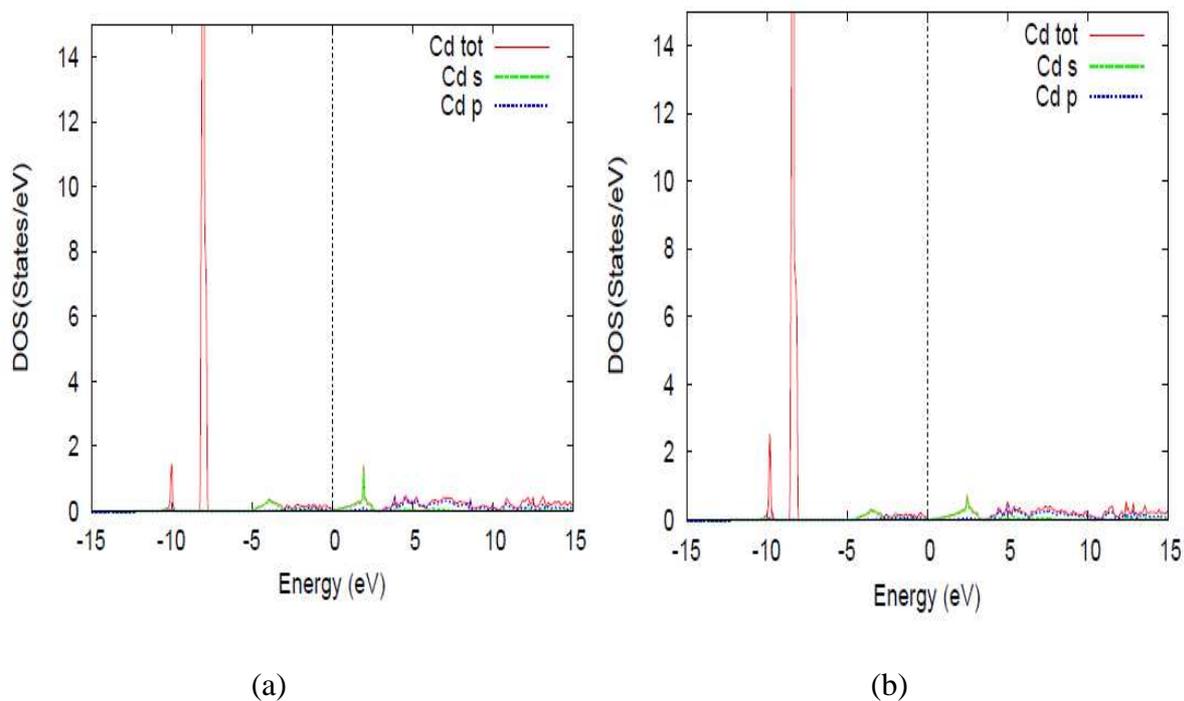


Figure III.36. La densité d'état partielle du $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$ dans la structure rocksalt, l'atome « Cd » en utilisant l'approximation : (a) *GGA(WC)*, (b) *mBj*.

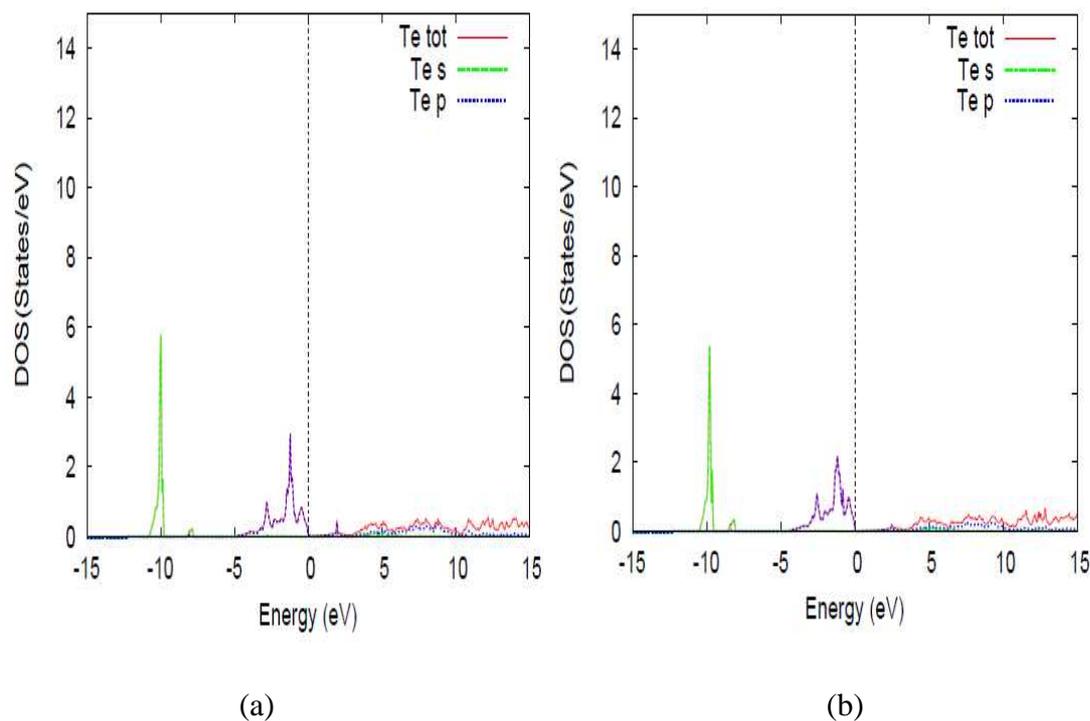


Figure III.37. La densité d'état partielle du $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Te}$ dans la structure rocksalt, l'atome « Te » en utilisant l'approximation : (a) $GGA(WC)$, (b) mBj .

Pour les alliages $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), la première région de $-15 \rightarrow -10$ est dominée par les états s de S, Se, et Te, la région de $-5 \rightarrow 0$ est dominée par les états p de S, Se et Te, et une faible contribution des états p de Cd, la dernière structure de $0 \rightarrow 15$ est dominée par les états s et p de S, Se, Te et Cd, et une faible contribution des états s et p de Ca.

III.4.2.3.3.1 Les gaps directs de l'alliage $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Les résultats des gaps énergétiques trouvés par les deux approximations $GGA(WC)$ et mBj sont indiqués dans le tableau (III.5).

Tableau III.5. Les gaps directs de l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S, Se, Te$) par les deux approximations $GGA(WC)$ et mbj .

<u>Composé</u>	<u>Les gaps énergétiques (eV)</u>					
	<u>Nos calculs</u>			<u>Exp</u>	<u>Autre calculs</u>	
	<u>WC-GGA</u>		<u>mBJ</u>			
	$(\Gamma \rightarrow \Gamma)$		$(\Gamma \rightarrow \Gamma)$			
0.25						
$Ca_{0.75}Cd_{0.75}S$	0.389	-	1.952	-	-	-
$Ca_{0.75}Cd_{0.75}Se$	0.000	-	1.003	-	-	-
$Ca_{0.75}Cd_{0.75}Te$	0.0002	-	0.000	-	-	-

On note qu'il n'y a aucun résultat expérimental ni théorique se rapportant à ces alliages dans la littérature pour qu'on puisse faire une comparaison avec nos résultats.

Les résultats trouvés par l'approximation mbj sont nettement élevés par rapport à ceux trouvés par l'approximation $WC-GGA$.

Nos alliages sont à gap direct, et on remarque que les valeurs des gaps de l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X = S$) sont supérieures à celles trouvées pour l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se$ et $Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$.

III.4.3 Propriétés élastiques

III.4.3.1 Rappel théoriques sur Les constants élastiques

Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constants élastiques indépendants: C_{11} , C_{12} et C_{44} décrivant les propriétés mécaniques.

- La constante C_{11} définit la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte suivant les directions $\langle 100 \rangle$, on parle d'élasticité de la longueur.

- La constante C_{44} est la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement suivant les diagonales, on a une élasticité de la forme.
- La constante C_{12} n'a pas d'interprétation physique directe, mais sa combinaison linéaire avec les constantes C_{11} et C_{44} permet le calcul du module de compressibilité B , celui du cisaillement G et le facteur d'anisotropie de Zener A .

Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les trois constantes :

-La première équation donne le module de compressibilité B , lié aux constantes élastiques par la formule suivante [37]:

$$B = \left(C_{11} + \frac{2C_{12}}{3} \right) \quad (\text{III.7})$$

-La seconde consiste à choisir une contrainte de sorte que le volume de la cellule unitaire soit conservé (déformation tétragonale):

$$C_{11} - C_{12} \quad (\text{III.8})$$

-Le dernier type de déformation est une distorsion rhomboédrique, donnée par :

$$C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44} \quad (\text{III.9})$$

Les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [38] sont:

-Les constantes élastiques sont positives et prennent les écritures suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0$$

-Le module de compressibilité satisfait à la condition $C_{12} < B < C_{11}$, et par conséquent nos composés sont considérés stables.

À partir de ces constantes élastiques, on peut calculer: le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G) et le facteur d'anisotropie de Zener (A)...ect. [39], qui est défini pour décrire le comportement élastique d'un matériau dans le cadre de l'approximation de Voigt [40] et de l'approximation de Reuss [36] :

-Le module de compressibilité B est la résistance à la déformation du volume, il estime ainsi la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique externe. il est défini par la relation (III.7).

-Le module de cisaillement G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de

cisaillement appliquée suivant la direction $\langle 110 \rangle$. Dans le cas de la symétrie cubique ce module est défini par la relation suivante:

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} + \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \right) \quad (\text{III.10})$$

-Les modules de cisaillement de Reuss (GR) et de Voigt (GV) sont considérés comme les limites inférieures et supérieures du module de cisaillement G, respectivement, et sont exprimés comme suit :

$$G_R = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \quad (\text{III.11})$$

$$G_V = \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} \quad (\text{III.12})$$

-Le module de cisaillement de Hill (GH) est la moyenne arithmétique des valeurs de Reuss et Voigt :

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.13})$$

-Le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (s) sont donnés par :

$$E = \frac{9BGH}{3B + GH} \quad (\text{III.14})$$

$$\sigma = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B} \quad (\text{III.15})$$

-Le facteur d'anisotropie de Zener A définit la constante de cisaillement dans le cas isotrope.

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (\text{III.16})$$

Quand le facteur A est égal à l'unité, on parle d'une isotropie parfaite, si A est inférieure ou supérieure à l'unité le cristal est anisotrope.

III.4.3.2 Détails de calcul

Les constantes élastiques de nos composés sont calculées à pression nulle, en utilisant la méthode de Charpin implantée dans le code Wien2k [13], avec l'approximation GGA(WC).

On rappelle que les propriétés élastiques sont étudiées avec les mêmes paramètres utilisés dans l'étude des propriétés structurales et électroniques (rayon R_{MT} , moment angulaire L_{max} , rayon de coupure $R_{MT}K_{max}$, l'énergie totale et le nombre de points dans la zone de Brillouin.

III.4.3.3 Résultats et discussion

Les valeurs des constantes élastiques et des différents modules calculés et de celles disponibles dans la littérature sont groupées dans le tableau (III.6) et (III.7).

Tableau III.6. Constantes élastiques, module de compressibilité B de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}S$ pour les concentrations 0, 0.75 et 1.0.

Composés		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	<u>Nos calculs</u>	58.933	42.868	37.765	47.150
	<u>Exp</u>	-	-	-	62 ^b
	<u>Autres calculs</u>	67.6 ^a	46.3 ^a	29.5 ^a	56.8 ^a
		75.2 ^d	55 ^d	-	-
0.75	<u>Nos calculs</u>	57.114	22.503	22.815	31.684
	<u>Exp</u>	-	-	-	-
	<u>Autres calculs</u>	-	-	-	-
1	<u>Nos calculs</u>	109.982	6.298	49.623	39.140
	<u>Exp</u>	-	-	-	64 ^g , 52.6 ^h 56.3 ^h 52.4 ^h
	<u>Autres calculs</u>	108.2 ⁱ	32.01 ⁱ	36.08 ⁱ	57.42 ⁱ
		135 ^j	20 ^j	38 ^j	57 ^j
		202.35 ^k	72.42 ^k	67.45 ^k	115.67 ^k

^a : Référence[41], ^b : Référence[23], ^d : Référence[42], ^g : Référence[43], ^h : Référence [44], ⁱ : Référence [20], ^j : Référence[30], ^k: Référence[45].

Tableau III.7. Constantes élastiques, module de compressibilité B de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}Se$ pour les concentrations 0, 0.75 et 1.0.

Composés		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	<u>Nos calculs</u>	53.075	37.376	29.500	41.844
	<u>Exp</u>	-	-	-	53 ^b
	<u>Autres calculs</u>	55.4 ^a 65.0 ^d	37.7 ^a 49 ^d	18.9 ^a	45.2 ^a
0.75	<u>Nos calculs</u>	50.157	19.595	17.366	27.865
	<u>Exp</u>	-	-	-	-
	<u>Autres calculs</u>	-	-	-	-
1	<u>Nos calculs</u>	72.760	15.769	21.462	33.382
	<u>Exp</u>	-	-	-	51 ^g
	<u>Autres calculs</u>	112.6 ^L 97.59 ^m 135.06 ^O	22 ^L 26.88 ^m 28.38 ^O	34.4 ^L 29.12 ^m 57.96 ^O	52.3 ^L 50.76 ⁿ 63.94 ^O

^a :Référence[41], ^b :Référence[23], ^d :Référence[42], ^g : Référence [43] , ^L:Référence[18],
^m :Référence [46], ⁿ:Référence [47], ^O :Référence [48].

Tableau III.8. Constantes élastiques, module de compressibilité B de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}Te$ pour les concentrations 0,0.75 et 1.0.

<u>Composés</u>		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
0	<u>Nos calculs</u>	44.646	24.837	32.291	30.659
	<u>Exp</u>	53.5 ^c	36.8 ^c	19.9 ^c	45.5 ^b
	<u>Autres calculs</u>	53.2 ^a	23.2 ^a	13.0 ^a	33.8 ^a
		68.1 ^e	39.3 ^e	22.1 ^e	41.7 ^f
		53.2 ^f	36.0 ^f	31.8 ^f	-
0.75	<u>Nos calculs</u>	38.772	13.846	9.742	20.635
	<u>Exp</u>	-	-	-	-
	<u>Autres calculs</u>	-	-	-	-
1	<u>Nos calculs</u>	55.930	12.663	14.737	25.991
	<u>Exp</u>	-	-	-	42 ^g
	<u>Autres calculs</u>	92.9 ^L	18.4 ^L	36.64 ^L	43.26 ^L
		38 ^P	13.6 ^P	23.7 ^P	21.7 ^P
		117.9 ^O	17.09 ^O	54.8 ^O	50.69 ^O

^a:Référence[41], ^b:Référence[23], ^c:Référence [50], ^e:Référence [25], ^f:Référence[51]

^g: Référence [43], ^L:Référence[18], ^O: Référence[48], ^P:Référence [49].

Tableau III.9. Le facteur d'anisotropie A, le module de Young (E), le coefficient de Poisson (s), les modules de cisaillement de Reuss (G_R), de Voigt (G_V) et Hill (G_H) de l'alliage $Ca_xCd_{1-x}X$ ($X = S, Se, Te$) pour les concentrations 0, 0.75 et 1.0.

	<u>Composés</u>	A	E	σ	G_V	G_R	G_H	B/ G_H
0	<u>CdS</u>	3.916	57.055	0.298	26.516	17.431	21.973	2.145
	<u>CdSe</u>	3.278	48.065	0.308	21.299	15.433	18.366	2.278
	<u>CdTe</u>	2.915	51.375	0.220	23.804	18.282	21.043	1.456
0.75	<u>Ca_{0.75}Cd_{0.25}S</u>	1.094	53.599	0.218	22.024	21.981	22.002	1.440
	<u>Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se</u>	0.956	43.776	0.238	17.682	17.674	17.678	1.576
	<u>Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te</u>	0.660	29.107	0.264	11.742	11.271	11.506	1.793
1	<u>CaS</u>	0.911	107.380	0.042	51.542	51.436	51.489	0.760
	<u>CaSe</u>	0.702	59.507	0.202	25.105	24.366	24.735	1.349
	<u>CaTe</u>	0.633	43.298	0.222	18.152	17.271	17.711	1.467

D'après les résultats du tableau (III.6), pour les composés binaires, on constate que les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} , des modules de compressibilité B sont proches à celles citées dans la littérature.

Nos composés binaires et ternaires ont des constants élastiques positifs, et vérifient les écritures suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{11} > 0 \text{ et } C_{44} > 0; A, E, \sigma, G_V, G_R, G_H > 0$$

Alors ils sont mécaniquement stables.

Aussi le module de compressibilité obéit à la condition $C_{12} < B < C_{11}$ ce qui montre que notre alliage est élastiquement stable.

La valeur de la constante C_{11} est supérieure à celles des constantes C_{12} et C_{44} , alors l'alliage présente une importante résistance au changement de la longueur qu'à la résistance au changement de la forme et du volume.

Pour les binaires CaX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), CdX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) le facteur d'anisotropie est différent de l'unité, donc ils sont anisotropes, pour les ternaires $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{X}$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), ils ont une anisotropie presque égale à l'unité, donc ils sont à isotropie parfaite.

Enfin, Le module de cisaillement de Hill (GH) et le module de Young (E) peuvent être considérés comme des indicateurs de rigidité, dans notre cas ces derniers ont des valeurs importantes, alors nos matériaux sont rigides.

Nos alliages ont un facteur $B/\text{GH} < 1,75$, on déduit qu'ils sont ductibles.

Il faut noter que pour l'alliage $\text{Ca}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{X}$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), aucun travail expérimental ni théorique n'est disponible jusqu'à présent dans la littérature pour pouvoir comparer les valeurs trouvées.

Références

- [1] Boudouani, M. S., Mémoire de master, Université Abou BekrBelkaid, (2017).
- [2] YuboZhanga,Xun Yuan, XiudongSunaWenqingZhang,Solid State Communications 152 (2012) 588-592
- [3] C. G. Van de Walle (Ed.), Wide band-gap semiconductors, Physica. B 185 (1993) 118.
- [4] S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, (2007).
- [5] Bendaif, S., Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2015).
- [6] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri- Constantine, (2006).
- [7] P. Kirièv, La physique des semi-conducteurs, Edition Mir, Moscow (1975).
- [8] Belhadj, M.E., Mohamed El Amine, mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie, Oran(2014).
- [9] J. E. Bernard and A. Zunger, Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys, Phys. Rev. B36, 3199, (1987).
- [10] L. Vegard, Z.Phys. 5, 17 (1921).
- [11] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn.“Inhomogeneous Electron Gas». Physical Review, Vol.136,No.3B.pp.B864-B871, (1964).
- [13] P. Blaha ,K. Schwartz ,G .K. H. Madsen ,D. Kvasnicka ,J.Luittz.WIEN2K,Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties ,Karlheinz Schwarz, Techn .Universitat ,Wien Austria, (2001).
- [14] Dreizler, R.M., and Provintia. J. Density Functional Methods in Physics. Plenum, New York, (1985).
- [15] Tran, F., and Blaha, P.,Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential,Phys. Rev. Lett., 102, 226401 (2009).
- [16] Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology, edited by O.Madelung,M.Schlz,H.Weiss,landolt-Borstein(springer, Berlin ,1982),Vol.17.
- [17] F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).

- [18] A. Shaukat¹, Y. Saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, *Eur. Phys. J. B* 62, 439446 (2008).
- [19] Z. Charifi ,H. Baaziz ,F. ELHaj Hassan ,N. Bouarissa,*J. Phys : Condens Matter*.17,4.83(2005).
- [20] P. Cortana and P.Masri ,*J.PhysCondens.Matter* 10 8947-8955 (1998).
- [21] F. Marinelli and A. Lichanot, *Chem. Phys. Lett.* 367, 430 (2003).
- [22] S. Labidi,* M. Boudjendia, M. Labidi, and R. Bensalem Department of Physics, Faculty of Sciences, BadjiMokhtar University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria (Received March 1, 2013) .
- [23] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), *Landolt–Borstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer, Berlin,1982.
- [24] S. Zerroug, F.A. Sahraoui, N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B* 57 (2007) 9.
- [25] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, *Physica B* 373 (2006) 124.
- [26] N.A. Noor, A. Shaukat, *Int. J. Mod. Phys. B* 26 (2012) 1250168.
- [27] C. Kittel, *physique de l'état solide*, édition Dunod ,Paris (1998).
- [28] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mater.Sci.* 45, 315-320 (2009).
- [29] W.Y. Ching, F. Gan, M.-Z.Huang, *Phys. Rev. B* 52, 1596 (1995).
- [30] R. Khenata ,M. Sahnoun ,H. Balttache ,M. Re' rat ,D. Rached ,M. Driz,B. Bouhafis,*Physica B*371,12(2006).
- [31] I. B. ShameemBanu,G.Kalpana,B.Palanivel,P.Shenbagarama,M.Rajagonalan,M.Yousuf ,*Int .J. Mod .Phys.B* 12 (16 &17) 1709 (1998).
- [32] A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, *Phys. Rev. B* 69, 134109 (2004).
- [33] Y. Kaneko and T.Koda. *J. Cryst. Growth* 86, 72 (1988).
- [34] G. A. Saum, E. B. Hensley ,*Phys .Rev. B* 113,1019 (1959).
- [35] J.E.Peralta, J. Uddin, G.E.Scuseria, *J. Chem. Phys.*122,084108 (2005).
- [36] Reuss A., *Angew Z., Math Meth*, 9, 55, (1929).
- [37] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, (1973).

- [38] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, enlarged and revised edition, Elsevier/North-Holland+ Amsterdam, 1999.
- [39] Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., Schmidt, P.C., *Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases*, *Intermetallics*, 11, 23, (2003).
- [40] Voigt, W., *Lehrbuch der Kristallphysik*: Taubner, Leipzig (1928).
- [41] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F.E. Hassan, *Comp. Mater. Sci.* 50 (2011) 1460.
- [42] F. Benkabou, H. Aourag, M. Certier, *Mater.Chem.Phys.* 66 (2000) 10.
- [43] H. Luo, R.G. Greene, K. Ghandehari, T. Li, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 16232.
- [44] H.G. Zimmer, H. Winzen, K. Syassen, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 4066.
- [45] S.D. Chaturvedi, S.B. Sharma, P. Palwel, M. Kumar, *Phys. Stat. Solidi B* 156 (1989) 171
- [46] P. Bhardwaj, S. Singh, R.K. Singh, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12 (2010) 1297.
- [47] B.S. Arya, *Adv. Mater.* 10 (2008) 1311
- [48] H. Khachai, R. Khenata, A. Haddou, A. Bouhemadou, A. Boukortt, B. Soudini, F. Boukabrine, H. Abid, *Phys. Procedia* 2 (2009) 921.
- [49] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu, Wei. Dai, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 115203.
- [50] H.J. Mckimm, D.G. Thomas, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 56.
- [51] B.K. Agrawal, S. Agrawal, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8321.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés binaires $CaX(S, Se, Te)$, $CdX(S, Se, Te)$ et de leurs alliages $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X: S, Se, Te)$, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées *FP-LAPW* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* implémentée dans le code *Wien2k*.

Pour les propriétés structurales et élastiques, l'approximation employée est celle du gradient généralisé *WC-GGA*, pour les propriétés électroniques en plus *WC-GGA*, l'approximation *mBj* est utilisée,

L'investigation des propriétés structurales des composés binaires $CaX(X: S, Se, Te)$ et $CdX(X: S, Se, Te)$, a montré que les résultats relatifs aux paramètres structuraux concordent bien avec les autres travaux théoriques et expérimentaux.

L'étude de leurs structures de bande a montré que $CaX(S, Se, Te)$ possède un gap d'énergie indirect suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$, et que $CdX(S, Se, Te)$ possède un gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et les valeurs calculées de ces gaps sont en bon accord avec les données disponibles dans la littérature.

L'étude des alliages $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X: S, Se, Te)$ a révélé plusieurs résultats importants:

-Etude de la stabilité de phase

- Pour la concentration $x=0.75$ ces alliages cristallisent dans la phase rocksalt.

-Etude des propriétés structurales

- Les valeurs du module de compressibilité de l'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$, sont plus grandes que celles trouvées pour les alliages $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X: Se, Te)$, donc $Ca_{0.75}Cd_{0.25}S$ est le plus dur par rapport aux deux autres alliages $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X: Se, Te)$.

-Etude des propriétés électroniques

- Les alliages $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X(X: S, Se, Te)$ sont à gap direct suivant la direction $\Gamma \rightarrow \Gamma$.
- En se basant sur les résultats trouvés par l'approximation *mBj* connue par ses résultats proches de l'expérimental, on remarque que les gaps énergétiques sont dans l'ordre suivant : $(E_{gap}) Ca_{0.75}Cd_{0.25}S > (E_{gap}) Ca_{0.75}Cd_{0.25}Se > (E_{gap}) Ca_{0.75}Cd_{0.25}Te$.

Conclusion générale

-Etude des propriétés élastiques

- Les constantes élastiques C_{ij} vérifient les critères de stabilité mécanique, pour cela nos alliages sont mécaniquement stables.
- On remarque que $C_{12} < B < C_{11}$, alors nos alliages sont élastiquement stables.
- L'alliage $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X: S, Se, Te$), présente une anisotropie presque égale à 1, donc on a une isotropie parfaite.
- Le module de cisaillement de Hill (GH) et le module de Young (E) ont des valeurs importantes alors nos matériaux sont rigides.

Notre étude a montré que le ternaire $Ca_{0.75}Cd_{0.25}X$ ($X: S, Se, Te$), est à gap direct, de valeur large et ajustable en fonction de x , il est dur, rigide et mécaniquement stable.

Ces caractéristiques le favorise pour être utile dans la préparation des dispositifs optoélectroniques, microélectroniques et luminescents.

En l'absence de données expérimentales et théoriques, cette étude est prédictive, et sera complétée par l'étude;

-D'autres propriétés physiques (optiques, thermodynamiques...etc.).

-D'autres concentrations telles que $x = 0.25$, et $x = 0.5$. et d'autres systèmes comme les quaternaires...etc.

