

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique



Université Mohamed Khider Biskra

**Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie**

**Département des Sciences de la Matière**

N° d'ordre : .....

Série : .....

## **T H È S E**

Présentée par

**Ferahtia Samia**

Pour obtenir le diplôme de **Doctorat en Sciences**

Option : **Physique des Matériaux**

## *Thème*

**Calcul de premier principe de quelques propriétés  
physiques de quelques semi-conducteurs dans des  
phases structurales différentes**

Soutenue le 04 / 12 /2016

### **COMPOSITION DU JURY**

<b>SENGOUGA Nouredine</b>	Pr. Université de Biskra	Président
<b>SAIB Salima</b>	Pr. Université de Msila	Directrice de thèse
<b>MERADJI Hocine</b>	Pr. Université de Annaba	Examinateur
<b>GHEMID Sebti</b>	Pr. Université de Annaba	Examinateur
<b>LAKEL Said</b>	Pr. Université de Biskra	Examinateur
<b>BOUARISSA Nadir</b>	Pr. Université de Msila	Invité

## **DÉDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents qui m'ont soutenue durant toute ma formation.*

*À mon cher mari Fateh, ainsi qu'à mes deux petits garçons: Hani et Firas*

*À ma petite belle fille Israa.*

*A mes frères et à mes sœurs spécialement à Siham enseignante à l'université de M'Sila, à Samiha.*

*Et à toute ma famille.*

*Ce manuscrit est dédié aussi à mes collègues enseignantes à*

*L'université de M'sila*

***S. Ferahtia***

## ***REMERCIEMENTS***

Je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je suis honorée et il m'est agréable d'adresser mes remerciements les plus sincères et ma reconnaissance à madame **Saib Salima**, Professeur à l'Université de M'sila d'avoir dirigé ce mémoire, pour son soutien, sa confiance, ses précieux conseils qui m'ont été d'une grande utilité et sa disponibilité qu'elle m'a accordée tout au long de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur **SENGOUGA Noureddine**, Professeur à l'Université de Biskra pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie Messieurs **LAKEL Said** Professeur à l'Université de Biskra et **GHEMID Sebti** et **MERADJI Hocine**, Professeurs à l'université d'Annaba, d'avoir accepté de juger ce travail.

Sans oublier monsieur **BOUARISSA Nadir** Professeur à l'université de M'Sila, notre invité d'honneur qui m'a révééré par sa présence

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué du près ou du loin à l'accomplissement de ce travail.

# Sommaire

Dédicaces	
Remerciements	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
<i>Introduction générale</i> .....	01
Références .....	04

## ***CHAPITRE I: Généralités sur les semi-conducteurs de type II-VI***

I.1 Introduction .....	05
I.2 Les semi-conducteurs II-VI .....	05
I.2.1 Formes cristallographique .....	05
I.2.2 Structure cristalline .....	06
I.2.3 Les transitions de phase .....	08
I.2.3 Les liaisons chimiques dans les semi-conducteurs II-VI .....	09
I.2.4 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états .....	10
I.2.5 Première zone de Brillouin .....	13
I.2.6 Les points de haute symétrie .....	14
I.2.7 Les lignes de haute symétrie .....	15
Référence .....	16

## ***CHAPITRE II: Formalisme de La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)***

II.1 Introduction .....	19
II.2 L'équation de Schrödinger .....	20
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	21
II.2.2 L'approximation de Hartree-Fock .....	23
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	25
II.3.1 La densité électronique .....	26
II.3.2 Formulation de Hohenberg-Kohn .....	27
II.3.3 Théorème de Khon et Sham .....	29
II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation .....	32

II.4.1 Approximation de la Densité locale (LDA)	32
II.4.2 Approximation de Gradient généralisé	33
II.5 Techniques de résolution	33
II.5.1 Théorème de Bloch	33
II.5.2 La zone de Brillouin	35
II.5.3 Les ondes planes comme base naturelle	36
II.5.4 Cycle autocohérent électronique	37
II.6 le pseudopotentiel	40
II.6.1 Construction des pseudopotentiels	42
II.6.2 Formalisme mathématique	42
II.6.3 Pseudopotentiels à norme conservée	43
II.6.3.1 Méthodologie	44
II.6.3.2 Condition de la « norme conservée »	44
II.6.3.3 Pseudopotentiel de Troullier Martin	45
II.7 Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité	46
Référence	51

### **Chapitre III: Résultats et discussions**

III.1 Introduction	55
III.2 Détails techniques	55
<i>III.3 Propriétés structurales du ZnX (X = S, Se et Te)</i>	57
III.3.1 Propriétés structurales des composés à pression nulle	57
III.3.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales	64
III.3.2.1 Paramètres de maille et volumes	64
III.3.2.2 Détermination de la pression de transition	69
<i>III.4 Propriétés électroniques du ZnX (X = S, Se et Te)</i>	72
III.4.1 Structures de bandes	72
III.4.1.1 Etude de la structure de bandes des composés binaires à la pression nulle	72
III.4.1.2 Etude de la structure de bandes des composés binaires sous pression	79
III.4.1.3 La largeur de bande de valence	83
III.4.1.4 La variation d'énergie de gap en fonction de la pression	84
III.4.1.5 Les coefficients de pressions	89

III.4.2 Densité d'états .....	90
III.4.3 Densité de charges électroniques .....	95
III.4.3.1 Densité de charges électroniques à la pression nulle .....	95
III.4.3.2 Densité de charges électroniques des composés binaires sous pression .....	98
<i>III.5 Les propriétés élastiques du ZnX (X = S, Se et Te)</i> .....	<i>101</i>
III.5.1 Introduction .....	101
III.5.2 Propriétés élastiques à pression nulle .....	102
III.5.2.1 Calcul des constantes élastiques .....	102
III.5.2.2 Propriétés mécaniques .....	105
III.5.3 Effet de la pression .....	108
III.5.3.1 Effet de la pression sur les $C_{ij}$ .....	108
III.5.3.2 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes .....	110
III.5.3.3 Critères de stabilité mécanique sous pression .....	112
III.5.3.4 Variation de l'anisotropie élastique .....	115
III.5.4 Les propriétés Piézoélectrique .....	116
III.5.4.1 les constantes piézoélectriques à pression nulle .....	116
III.5.4.2 La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression .....	118
<i>III.6 Propriétés thermodynamiques du ZnX (X = S, Se et Te)</i> .....	<i>121</i>
III.6.1 Introduction .....	121
III.6.2 Les propriétés des phonons .....	123
III.6.2.1 Les courbes de dispersion et des densités des états (DOS) .....	123
III.6.3 Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température .....	128
III.6.3.1 Paramètre de maille sous température .....	128
III.6.3.2 Module de compression... ..	130
III.6.3.3 La capacité calorifique à volume constante.....	132
III.6.3.4 L'entropie du système S .....	133
Référence .....	135
<i>Conclusion Générale</i> .....	<i>142</i>
Résumé	
Abstract	
ملخص	

N°	<i>Liste des Tableaux</i>	Page
<b><i>CHAPITRE I: Généralités sur les semi-conducteurs de type II-VI</i></b>		
01	<b>Tableau I.1</b> Les constantes de réseaux expérimentaux.	08
02	<b>Tableau I.2</b> Les pressions de transition $P_t$ (GPa) de ZnTe.	09
03	<b>Tableau I-3</b> Certaines grandeurs physiques des principaux composés II-VI (structure zinc-blende).	10
04	<b>Tableau I.4</b> Les valeurs des bandes interdites obtenues par les méthodes LDA, GGA, GGA-EV pour un certain nombre de composés II-IV	12
<b><i>CHAPITRE II: Formalisme de La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</i></b>		
05	<b>Tableau II.1</b> Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.	31
<b><i>Chapitre III: Résultats et discussions</i></b>		
11	<b>Tableau III.1</b> constante de réseau $a$ , le paramètre structural $c/a$ , le paramètre interne $u$ , facteur de compressibilité $\beta_0$ , et sa dérivée par rapport à la pression $\beta_0'$ pour le composé ZnS.	61
12	<b>Tableau III.2</b> constante de réseau $a$ , le paramètre structural $c/a$ , le paramètre interne $u$ , facteur de compressibilité $\beta_0$ , et sa dérivée par rapport à la pression $\beta_0'$ pour le composé ZnSe.	62
13	<b>Tableau III.3</b> constante de réseau $a$ , le paramètre structural $c/a$ , le paramètre interne $u$ , facteur de compressibilité $\beta_0$ , et sa dérivée par rapport à la pression $\beta_0'$ pour le composé ZnTe.	63
14	<b>Tableau III.4</b> Pressions de transitions et les changements des volumes relatifs, du wurtzite au rocksalt, et du zinc-blende au rocksalt	71
15	<b>Tableau III.5</b> l'énergie de gap direct ( $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ ) et indirects $\Gamma^v \rightarrow X^c$ , $\Gamma^v \rightarrow L^c$ pour les composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase zinc-blende.	74
16	<b>Tableau III.6</b> l'énergie de gap direct ( $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ ) et indirects $\Gamma^v \rightarrow X^c$ , $\Gamma^v \rightarrow L^c$ pour les composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase wurtzite.	75
17	<b>Tableau III.7</b> Les largeurs des bandes de valence en fonction de la	83

	pression pour les composés : ZnS, ZnSe et ZnTe dans les deux phases zinc-blende et wurtzite.	
18	<b>Tableau III.8</b> Gaps d'énergies calculés des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 20 GPa.	85
19	<b>Tableau III.9</b> Gaps d'énergies calculés des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase wurtzite aux différentes pressions, de zéro à 12 GPa.	87
20	<b>Tableau III.10</b> Les coefficients de pression calculés aux points de haute symétries $\Gamma$ , X et L pour les composés semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende.	89
21	<b>Tableau III.11</b> Les coefficients de pression calculés aux points de haute symétrie $\Gamma$ , M et A pour les composés semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase wurtzite.	90
22	<b>Tableau III.12</b> les constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ et $C_{44}$ de ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle pour la structure zinc-blende.	103
23	<b>Tableau III.13</b> les constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{13}$ , $C_{33}$ et $C_{44}$ de ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle pour la structure wurtzite	104
24	<b>Tableau III.14</b> Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ et le rapport B/G des trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zb et wur.	106
25	<b>Tableau III.15</b> Les coefficients linéaires de pression des constantes élastiques calculés pour les composés ZnS, ZnS and ZnTe	111
26	<b>Tableau III.16</b> Les constantes piézoélectrique pour ZnS, ZnSe and ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite.	117
27	<b>Tableau III.17</b> Les coefficients de pression des constantes piézoélectriques pour ZnS, ZnSe and ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite.	119
28	<b>Tableau III.18</b> les fréquences des différents modes pour la structure zinc-blende, en $\text{cm}^{-1}$	126
29	<b>Tableau III.19</b> les fréquences des différents modes pour la structure wurtzite, en $\text{cm}^{-1}$	128

N°	<i>Liste des Figures</i>	Page
<b><i>CHAPITER I: Généralités sur les semi-conducteurs de type II-VI</i></b>		
01	<b>Figure I.1</b> Mailles élémentaires des structures zinc-blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs a, b, c. Á gauche : empilement des couches ABCA dans la direction [111] correspondant à une structure zinc-blende. Á droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C correspondant à une structure wurtzite.	06
02	<b>Figure I.2</b> La densité d'états de semi-conducteur ZnTe dans la phase zinc-blende.	12
03	<b>Figure I.3</b> La structure de bande de semi-conducteur ZnTe dans la phase zinc-blende.	13
04	<b>Figure I.4</b> Zone de Brillouin des structures zinc-blende et Wurtzite.	14
<b><i>CHAPITRE II: Formalisme de La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</i></b>		
05	<b>Figure II.1</b> Passage d'un problème à (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons.	23
06	<b>Figure II.2</b> Définition de la densité électronique (représentation schématique)	27
07	<b>Figure II.3</b> Forme de la fonction d'onde, de la densité et du potentiel dans un cristal	35
08	<b>Figure II.4</b> Diagramme d'algorithme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	39
09	<b>Figure II.5</b> le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.	41
10	<b>Figure II.6:</b> Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudo-potentiels à norme conservée, modifié d'après [53].	45
<b><i>Chapitre III: Résultats et discussions</i></b>		
11	<b>Figure III.1</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les différentes phases (rocksalt, wurtzite et zinc-blende) pour les composés ZnS, ZnSe et ZnTe.	59
12	<b>Figure III.2</b> La variation des paramètres de maille (c/a et u) en	66

	fonction de la pression	
13	<b>Figure III.3</b> La variation des paramètres relatifs de maille en fonction de la pression pour les trois phases (rs, zb et wur)	67
14	<b>Figure III.4</b> La variation des volumes normalisés $V/V_0$ de maille (ZnS, ZnSe et ZnTe) en fonction de la pression pour les trois phases	68
15	<b>Figure III.5</b> Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase zinc-blende.	73
16	<b>Figure III.6</b> Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase wurtzite.	76
17	<b>Figure III.7</b> Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase rocksalt.	78
18	<b>Figure III.8</b> Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle et sous pression dans la phase zinc-blende.	80
19	<b>Figure III.9</b> Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle et sous pression dans la phase wurtzite.	82
20	<b>Figure III.10</b> Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression hydrostatique des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe dans les deux phases zinc-blende et wurtzite.	84
21	<b>Figure III.11</b> Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende.	86
22	<b>Figure III.12</b> Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique des composés des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase wurtzite.	88
23	<b>Figure III.13</b> les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA pour les trois composés dans la phase zinc-blende.	92
24	<b>Figure III.14</b> les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA pour les trois composés dans la phase wurtzite.	94
25	<b>Figure III.15</b> La densité de charge totale dans la direction [1 1 1] pour les structures zinc-blende.	96
26	<b>Figure III.16</b> La densité de Charge totale dans la direction [0 0 1] pour les structures wurtzite.	97
27	<b>Figure III.17</b> La densité de Charge totale dans la direction [1 1 1] pour les structures zinc-blende à pression nulle et sous pression	99
28	<b>Figure III.18</b> La densité de charge totale dans la direction [0 0 1] pour les	100

	structures wurtzite à pression nulle et sous pression.	
29	<b>Figure III.19</b> La variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour la structure zinc-blende et wurtzite.	109
30	<b>Figure III.20</b> Variation du rapport B/G en fonction de la pression pour les phases zinc-blende et wurtzite	110
31	<b>Figure III.21</b> Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique pour les composés ZnX( X: S, Se, Te) dans la phase zinc-blende.	114
32	<b>Figure III.22</b> Evolution des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression pour les composés ZnS, ZnS and ZnTe dans la phase zinc-blende.	115
33	<b>Figure III.23</b> Evolution des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression pour les composés ZnS, ZnS and ZnTe dans la phase wurtzite.	116
34	<b>Figure III.24</b> La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression dans la phase zinc-blende.	119
35	<b>Figure III.25</b> La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression dans la phase wurtzite.	120
36	<b>Figure III.26</b> Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure zinc-blende.	125
37	<b>Figure III.27</b> Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure wurtzite.	127
38	<b>Figure III.28</b> La variation relative des paramètres de maille de ZnS, ZnSe et ZnTe en fonction de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite.	129
39	<b>Figure III.29</b> la variation relative du module de compressibilité B de ZnX en fonction de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite.	131
40	<b>Figure III.30</b> Changement de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de ZnX en fonction de la température.	133
41	<b>Figure III.31</b> Variation de l'entropie S par rapport à la température pour les composés ZnX.	134

## *Introduction générale*

La Physique des Matériaux a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques: L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs et les transducteurs, et requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

En réalité, la nouvelle technologie cherche sa première matière dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

Pendant plus d'une décennie, les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [1, 2]. Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche-ultraviolet et visibles du spectre de la lumière. Ces semi-conducteurs sont utilisés sous différentes formes tels que les couches et films minces des nanocristaux et nano composites,

Le séléniure de zinc (ZnSe), le tellure de zinc (ZnTe) et le sulfure de zinc (ZnS) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectronique, spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible, et dans la région bleue du spectre. Ils sont largement utilisés aussi pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques [3].

Grâce aux énormes progrès de la technologie moderne des ordinateurs, il a été possible de mener des théories permettant une bonne description des phases solides, de leurs structures électroniques et de leurs propriétés élastiques au moyen de méthodes *ab-initio*. Les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités et la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et d'atteindre des zones thermodynamiques inaccessibles à l'expérience, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoires.

Les méthodes *Ab-initio* [4] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul *Ab-initio* sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante.

L'objectif de ce travail est l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés semi-conducteurs  $ZnX$  ( $X= S, Se$  et  $Te$ ) du type II-VI, cristallisant dans la phase zinc-blende et wurtzite, dans les conditions normales (pression ambiante) et sous l'effet des grandes pressions. Afin de le réaliser, nous allons employer le code de calcul ABINIT [5] qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6] et la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)[7], en utilisant l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)[8] pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Et pour le traitement de l'interaction électron de cœur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, nous allons encore utiliser la théorie de pseudopotentiel qui permet de remplacer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudopotentiel[9].

Après avoir fait apparaître l'importance technologique des composés II-VI et l'intérêt de la simulation numérique. Notre travail sera composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les bases fondamentales des semi-conducteurs II-VI utilisés dans cette étude (à savoir  $ZnSe$ ,  $ZnTe$  et  $ZnS$ .) ainsi que leurs différentes propriétés analysées et expliquées dans les travaux théoriques précédents.

Le deuxième chapitre sera consacré à la théorie de la DFT qui possède pour principal résultat l'écriture de l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité dans l'état fondamental. Et nous discuterons la DFPT qui est, comme l'indique son nom, est une application de la DFT dans le cas des systèmes perturbés.

Le troisième chapitre démontra nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des semi-conducteurs binaires ZnS, ZnSe et ZnTe, leurs interprétations, et leurs comparaisons avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature et nous finirons notre mémoire par une conclusion générale.

## ***Références***

- [1] Jonathan COULOMBE , thèse de doctorat, Université de Montreal (2000) .
- [2] Horst Stocker, Francis Jundt, Georges Guillaume, <sup>2</sup>Toute la physique<sup>2</sup>, Dunod, Paris(1999).
- [3] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebaldaand T. Voss, Phys .Stat. Sol, B 234(2002) 70.
- [4] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).
- [5] ABINIT: First Principe approach to material and nano-system properties, Computer Physics communications, 180 (2009) 2582.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 , B864 (1964).
- [7] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, Phys. Rev. Lett, 58 (1987) 1861.
- [8] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, 45 (1980) 566.
- [9] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev, B 43 (1991)1993.

***CHAPITRE I***

**Généralités sur les semi-  
conducteurs de type II-VI**

## I.1 Introduction

Les semi-conducteurs II-VI sont des composés formés par les éléments des groupes II et VI du tableau périodique, dont les propriétés sont généralement similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. L'interaction de coulomb entre les ions augmente en même temps que la largeur du gap fondamental. Ainsi, la plupart des semi-conducteurs II-VI se caractérisent par une bande interdite supérieure à 1 eV, exceptée pour les chalcogénures de mercure. Tandis que les semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont adaptés pour les applications d'afficheurs et de diode lasers opérant dans la région visible du spectre; ceux à petite bande interdite sont utilisés dans la fabrication de détecteurs infrarouge [1].

Le sélénure de zinc (ZnSe), le tellure de zinc (ZnTe) et le sulfure de zinc (ZnS) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leur vaste potentiel d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible et dans la région bleue du spectre. Ils sont aussi largement utilisés pour leur grande efficacité dans les cellules photovoltaïques.

L'intérêt de ces composés est encore renforcé par la possibilité de réaliser des alliages par la combinaison d'éléments II-VI. On obtient ainsi des alliages ternaires de type  $ZnSe_xTe_{1-x}$  ... Ainsi, il est possible de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une très large gamme de longueurs d'onde.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés générales des systèmes que nous étudions, à savoir les semi-conducteurs II-VI suivants : ZnSe, ZnTe, et ZnS. . Et nous présenterons également les propriétés physiques spécifiques aux matériaux étudiés.

## I.2 Les semi-conducteurs II-VI

### I.2.1 Formes cristallographiques

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques [2]. L'élément II fournit 2 électrons de valence (provenant d'une orbitale s) et l'élément VI en fournit 6 (2 d'une orbitale s et 4 d'une orbitale p) ce qui fait 8 électrons pour chaque couple d'élément comme pour tous les semi-conducteurs (IV-IV, III-V, II-VI). Les orbitales atomiques vont alors

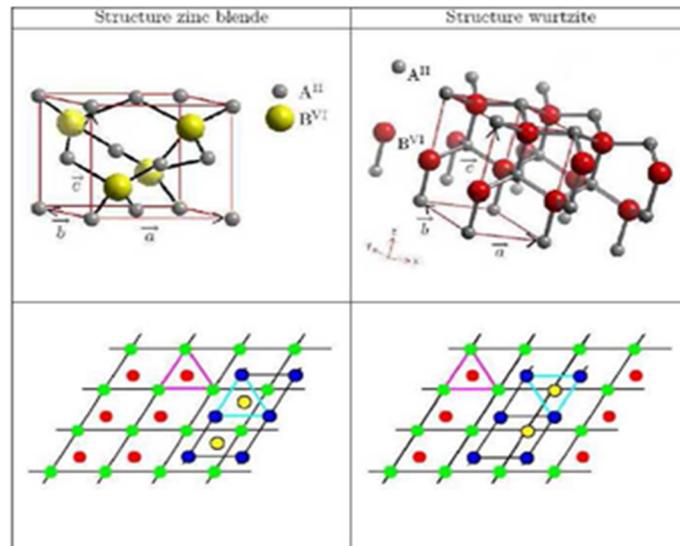
---

s'hybrider pour former des liaisons inter-atomiques de type  $sp^3$  où chaque cation (élément II) se trouve dans un environnement tétraédrique d'anion (élément VI) et réciproquement. Ces liaisons sont polaires, avec un caractère intermédiaire entre la liaison ionique et la liaison covalente [3]. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II.

## I.2.2 Structure cristalline

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, de son groupe d'espace et de la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental pour de nombreux domaines de la science et de la technologie.

Les semi-conducteurs II-VI se forment d'anions  $A^{-2}$  ( $A = O, S, Se, Te$ ) et de cations  $B^{+2}$  ( $B = Zn, Cd, Hg$ ). Les composés  $ZnA$  et  $CdA$  sont des semi-conducteurs et  $HgA$  est un semi métal. On limitera l'étude aux composés à base Zn. La structure zinc-blende est constituée d'un empilement des couches de type ABCABCA... (la couche C étant une couche d'anions tournée de 60 degrés par rapport à l'axe c) et la structure wurtzite d'un empilement de type ABABAB... Comme le montre la figure (I.1).



**Figure I.1** Mailles élémentaires des structures zinc-blende et wurtzite définies par les 3 vecteurs primitifs  $a, b, c$ . À gauche : empilement des couches ABCA dans la direction  $[111]$  correspondant à une structure zinc-blende. À droite : empilement des couches ABAB dans la direction de l'axe C correspondant à une structure wurtzite.

Les semi-conducteurs II-IV ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite). La structure cubique zinc-blende, ayant le groupe ponctuel de symétrie  $F43m$  de numéro 216, présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes. Ces matériaux binaires cristallisent dans la structure cubique zinc-blende: Les atomes de zinc et les atomes de sélénium, tellure ou sulfure, forment deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la grande diagonale du cube (figure I.1). Les positions des atomes sont :

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

$$\text{S} : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}).$$

Chaque atome d'un élément donné est entouré dans un environnement tétraédrique par quatre atomes de l'espèce opposée. La structure cristalline de type zinc-blende présente un taux de compacité maximale de l'ordre de (34%) et qui est le taux de remplissage. Elle est donc considérée comme une structure ouverte d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers.

La structure hexagonale de type wurtzite possède des liaisons covalentes tétraédriques comme la structure cubique du diamant [29]. Le groupe d'espace de cette structure est le  $P_{63mc}$  de numéro 186. La structure de wurtzite ou la phase B4 est représentée sur la figure I.1. Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de  $3/8$  du paramètre  $c$ . Les atomes du type II occupent les positions cristallographiques :  $(0,0,0)$  et  $(2/3,1/3,1/2)$ , et les atomes du type VI occupent les positions  $(0,0,u)$  et  $(2/3,1/3,1/2+u)$ , avec  $u = 3/8$ .

La différence du paramètre de maille (tableau I.1 [4]) entre ZnSe, ZnTe, et ZnS est très importante car ce désaccord joue un rôle primordial dans la réalisation d'hétéro-structures. Et ils possèdent les deux phases stables (zinc-blende et wurtzite) à température ambiante. La plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, notent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl.

Les composés	ZB		Wur			
	a	Réf	a	C	u	Réf
ZnS	5.410	[5]	3.8230	6.2429	0.375	[25]
ZnSe	5.668	[5]	4.003	6.540	0.375	[26]
ZnTe	6.101	[6]	-	-	-	-

**Tableau I.1** Les constantes du réseau expérimental.

### I.2.3 Les transitions de phase

La famille des chalcogénures de Zinc  $ZnX$  ( $X = S, Se$  et  $Te$ ) est devenue le sujet d'étude de plusieurs travaux théoriques et expérimentaux dans ces dernières décennies. Leurs propriétés structurales, électroniques et élastiques ont été étudiées par différentes méthodes de calcul aux conditions nulles et sous l'effet d'une contrainte externe (généralement la pression). Dans les conditions ambiantes, les chalcogénures de zinc cristallisent dans la structure zinc-blende. Bien que ces trois composés  $ZnS$ ,  $ZnSe$  et  $ZnTe$  sont de la même famille et ont la même phase naturelle, leurs transitions de phase induites par la pression élevée ne sont pas les mêmes.

#### a/ ZnS

Le comportement à haut pression de  $ZnS$  a été le sujet de plusieurs études théoriques récentes qui soutiennent la stabilité de la phase de NaCl. Pendant que de la pression est appliquée aux  $zb-ZnS$ , elle transforme en phase de NaCl à 11.7 GPa [7], bien que les études postérieures aient placé à une pression légèrement plus élevée 14.5 GPa [8] et 15.5 GPa [9]. La phase de NaCl s'avère un semi-conducteur de gap indirect [10, 11], qui a été confirmé par des calculs de premiers principes [12]. La phase métastable de wurtzite est commune aux conditions ambiantes, et beaucoup de poly types intermédiaires ont été également observés. On a rapporté que la phase  $wur-ZnS$  se transforme à la structure zinc-blende avant une transition à des pressions plus élevées à NaCl [13].

#### b/ ZnSe

$ZnSe$  se transforme de la phase de zinc-blende à basse pression en phase NaCl autour de 13 GPa [7, 14]. Les calculs théoriques indiquent une situation semblable à celle dans  $ZnS$ , avec des valeurs pour la transition de la phase de zinc-blende à NaCl en bon accord avec les observations expérimentales (environ 15 GPa des calculs par LAPW [15]; 11GPa des calculs par PWPP [16]).

La phase de NaCl est calculée pour être stable jusqu'à 36 GPa. Motivée par ces résultats théoriques, une expérience très récente par EDX de Pellicer-Porres [17] a pu obtenir une phase cinnabar dans ZnSe semblable à celle trouvée dans ZnTe. La phase de cinnabar a été observée dans l'intervalle très petit de pression 10.1-10.9 GPa tout en réduisant lentement la pression de la phase de NaCl.

### c/ ZnTe

Le composé ZnTe présente un comportement différent sous haute pression, en transformant à la phase du cinnabar à 9.5 GPa [30]. D'autres résultats des études expérimentaux et théoriques de la phase de transition de ZnTe [31, 32, 33] ont confirmé l'existence de trois phases de transitions (zinc blende  $\rightarrow$  cinnabare  $\rightarrow$  Cmcm) (tableau I.2) bien que la présence d'une structure rocksalt après Cmcm reste incertaine.

La phase de transition	La pression de transition $P_t$ (GPa)	
	Expérimental	Théorique
Zb---cinnabar structure	9.4 [33]	8.06 [30]
	9.0 [32]	11.9 [16]
	8.5 [11]	5.9 [14]
Cinnabar structure ---- orthorhombic avec Cmcm symétrie	11.9 [33]	10.24 [30]
	12 [32]	13.9 [16]
	13 [11]	11.1 [14]

Tableau I.2 Les pressions de transition  $P_t$  (GPa) de ZnTe [18].

### I.2.3 Les liaisons chimiques dans les semi-conducteurs II-VI

D'après les structures cristallines des chalcogénures de Zinc, on déduit que ces composés sont des cristaux ioniques. La liaison ionique résulte de l'attraction électrostatique entre ions de signes contraires. Les atomes du groupe II possèdent 2 électrons de valence alors que ceux du groupe VI en possèdent 6. Quatre configurations de type  $sp^3$  sont formées. D'une manière qualitative, les éléments du groupe VI sont plus électronégatifs que les éléments du groupe II ; de ce fait il y'aura un transfert relatif de charge (pour ZnS, les électrons  $4s^2$  du Zn passent au niveau  $3p$  du S), d'où l'apparition d'un caractère ionique. Le tableau I-3 donne quelques propriétés des composés II-VI. Nous observons une forte dépendance des propriétés du numéro atomique de

l'anion. Quand le numéro atomique augmente, le paramètre du réseau augmente et la force de liaison diminue comme le montre les grandeurs thermodynamiques du tableau I-3. Nous observons une diminution de la chaleur d'atomisation, du gap d'énergie, et du point de fusion. Ces changements sont directement liés à la nature de la liaison.

Les composés	Paramètre du réseau (Å)	Gap d'énergie (eV)	Chaleur d'atomisation (kcal/g.atom)	Point de fusion (°C)	Différence des électronégativités	Métallicité
ZnS	5.409	3.68	73.0	1830	0.9	0.47
ZnSe	5.668	2.69	66.0	1515	0.8	0.53
ZnTe	6.103	2.26	63.0	1295	0.5	0.53

**Tableau I.3** Certaines grandeurs physiques des principaux composés II-VI (structure zinc-blende) [27, 28].

## I.2.4 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie), la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de dispositifs optiques. Cependant, le gap d'énergie calculé à partir des valeurs propres de Kohn-Sham utilisant les méthodes LDA et GGA est sous-estimé par rapport du gap d'énergie obtenu expérimentalement. En fait, c'est une propriété où la GGA n'apporte pas d'amélioration au-delà LDA. Généralement l'écart entre le gap obtenu utilisant la DFT pure et le gap expérimental est de l'ordre 50 % à 100 %. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, Total Density of States) ou de densité d'états électroniques partielle (PDOS, Partial density of states). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états mono électroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [24] et réalisées par projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s, p, d, ou f) des atomes constitutifs du système.

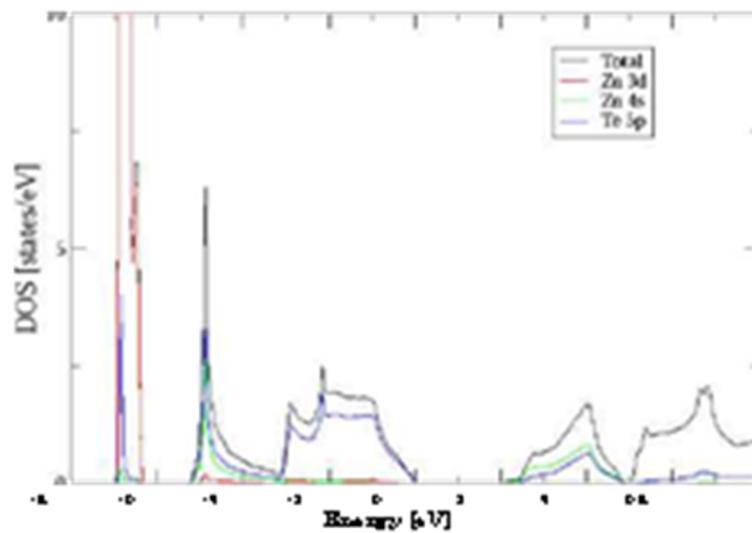
Les semi-conducteurs II-VI sont à gap direct et possèdent une bande interdite suffisamment élevée. Ces propriétés leur confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions proche UV et visible du spectre de la lumière. Ils luminescent dans l'ultraviolet (MgTe), le rouge (CdTe) ou l'infrarouge (HgTe). C'est en particulier dans l'infrarouge que les tellurures ont trouvé leur principale application (domaine militaire). Les diodes électroluminescentes vertes à base de ZnTe et les diodes lasers jaunes-vertes à base de ZnSe sont des exemples de luminescence dans le visible [34].

Les figures (I.2) et (I.3) montrent le diagramme de densités d'états et le diagramme de bande LDA de ZnTe de type zinc-blende calculés grâce au code FPLO. Les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI [35]. Les valeurs de gap obtenues sont  $E_G = 2.5, 1.6, 1.5$  eV pour  $ZnB^{VI}$  ( $B^{VI} = S, Se, Te$ ) inférieures aux valeurs expérimentales  $E_G^{exp} = 3.7, 2.7, 2.4$  eV. Ceci est un défaut bien connu de la LDA [19, 20]. La largeur de bande interdite tend à diminuer lorsque le numéro atomique moyen augmente. Cette diminution de la largeur de la bande interdite est due au fait que les niveaux «s» cherchent à se situer au-dessous des autres niveaux électroniques, notamment les niveaux «p» des atomes les plus lourds.

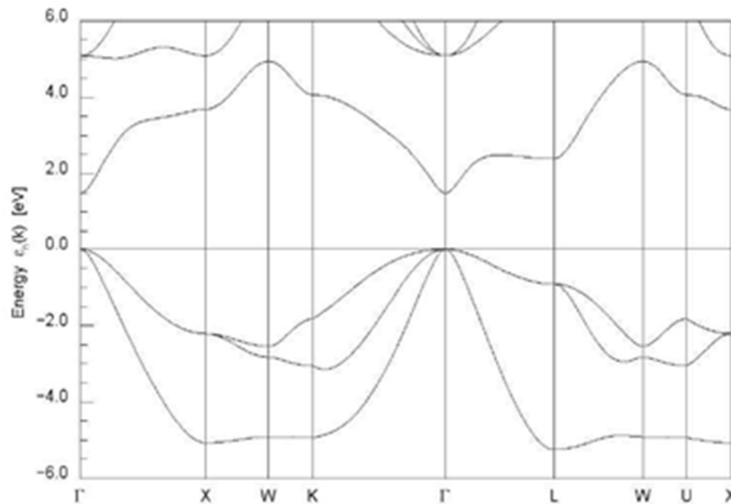
Z. Nourbakhsh [21] a comparé les valeurs des bandes interdites obtenues par les méthodes LDA, GGA, GGA-EV et les valeurs expérimentales actuellement connues pour un certain nombre de composés II-IV (tableau I.4).

Les composées	Zinc-blende			Wurtzite			Expt
	LDA	GGA	GGA-EV	LDA	GGA	GGA-EV	
ZnS	1.85	2.1	3.27	1.89	2.12	2.8	3.68 <sup>[22]</sup>
ZnSe	1.07	1.29	2.2	1.05	1.3	2.3	2.7 <sup>[22]</sup>
ZnTe	1.05	1.23	1.78	1.02	1.27	1.83	2.26 <sup>[22]</sup>

**Tableau I.4** les valeurs des bandes interdites obtenues par les méthodes LDA, GGA, GGA-EV pour un certain nombre de composés II-IV [21].



**Figure I.2** La densité d'états (LDA) de semi-conducteur ZnTe dans la phase zinc-blende [6].



**Figure I.3** La structure de bande de semi-conducteur ZnTe dans la phase zinc-blende [6].

### I.2.5 Première zone de Brillouin

L'énoncé le plus important de la condition de diffraction pour la physique de l'état solide fut donné par Brillouin; c'est la seule construction utilisée dans la théorie des bandes d'énergie pour les électrons d'un cristal et dans l'expression des excitations élémentaires des cristaux. Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner Seitz du réseau réciproque. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine, est appelé première zone de Brillouin.

L'étude des propriétés des composés ZnS, ZnSe et ZnTe se fera dans la première zone de Brillouin pour une structure zinc-blende et wurtzite (figure I.5). 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 et qui peuvent être décrits à partir de la théorie des groupes.

Pour la structure de type zinc blende, la première zone de Brillouin a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (Figure I-4), et elle présente un centre de symétrie à l'origine notée :  $\Gamma$ , et les axes ou bien les lignes de haute symétrie sont :  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la première zone de Brillouin sont les points de haute symétrie et ils jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [36].

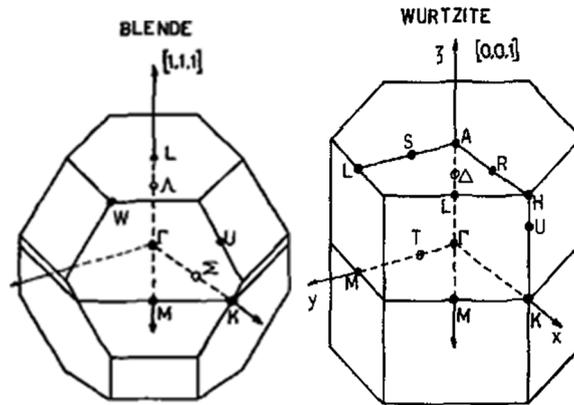


Figure I.4 Zone de Brillouin des structures Zinc-blende et Wurtzite [23].

### I.2.6 Les points de haute symétrie

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

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

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

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

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

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

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

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

Les coordonnées sont :

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

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

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

### I.2.7 Les lignes de haute symétrie

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

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

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

**Référence**

- [1] CT-CREW, Experimentelle Physik III, Universität Würzburg, 1996.
- [2] P.Baranki, V.Klotchkov, I.Potykevitch, "Electronique des semi-conducteurs " 2<sup>ème</sup> partie, Edition de Moscou (1978).
- [3] A. Arnoult, Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I (1998).
- [4] Thomas Chanier, Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI, Thèse de doctorat, Université de Provence, 2008.
- [5] J. C. Jamieson and H. H. Demarest, J. Phys. Chem. Solids, 41(1980) 963.
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed., edited by R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle and W. H. Beyer, pp. E-106 and E-110, Chemical Rubber, Boca Raton 1990.
- [7] P. L. Smith, and J. E. Martin, Phys. Lett, 19 (1965) 541.
- [8] R. J. Nelmes, and M. I. McMahon, Semicond Semimetals, 54(1998) 145.
- [9] M. Uchino, T. Mashimo, M. Kodama, T. Kobayashi, E. Takasawa, T. Sekine, Y. Noguchi, H. Hikosaka, K. Fukuoka, Y. Syono, T. Kondo, and T. Yagi, J. Phys. Chem. Solids, 60 (1999) 827.
- [10] S. Ves, U. Schwarz, N. E. Christensen, K. Syassen, and M. Cardona, Phys. Rev, B 42 (1990) 9113.
- [11] Y. H. Zhou, A. J. Campbell, and D. L. Heinz, J. Phys. Chem. Solids, 52 (1991). 821
- [12] J. E. Jaffe and A. C. Hess, Phys. Rev, B 48 (1993) 7903.
- [13] S. Desgreniers, L. Beaulieu, and I. Lepage, Phys. Rev, B 61 (2000) 8726.
- [14] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, Phys. Rev, B 53 (1996) 425.
- [15] V. I. Smelyansky, and J. S. Tse, Phys. Rev, B 52 (1995) 4658.
- [16] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M. L. Cohen, Phys. Rev, B 55 (1997) 13025.

- [17] J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Munoz, J. Zuniga, J. P. Itié, A. Polian, and P. Munsch, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 12109.
- [18] C. Soykan, S. Özdemir Kart, Structural, mechanical and electronic properties of ZnTe polymorphs under pressure, *Journal of Alloys and Compounds* (2012) 148.
- [19] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1884.
- [20] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1888.
- [21] Z. Nourbakhsh, Structural, electronic and optical properties of ZnX and CdX compounds (X = Se, Te and S) under hydrostatic pressure, *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2010) 698.
- [22] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 2001 (Chapter 7).
- [23] M. BALKANS, STRUCTURE DE BANDE DES COMPOSES II-VI, *JOURNAL DE PHYSIQUE*, 28 (1967) 3.
- [24] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, B 23 (1955) 1833.
- [25] R. R. Reeber and G. W. Powell, *J. Appl. Phys.*, B38 (1967) 1531.
- [26] W. M. Yim, E. J. Stofko, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 381.
- [27] H. Okoyama, Y. Kishita and A. Ishibashi, *Phys. Rev.*, B57(1998) 2257.
- [28] N. E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, *Phys. Rev.*, B36 (1987) 1032.
- [29] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [30] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gauthier, and J.P. Itié, *Phys. Rev.*, B 48 (1993) 8683.
- [31] G.-D. Lee and J. Ihm, *Phys. Rev.*, B 53(1996) 7622.
- [32] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M.L. Cohen, *Phys. Rev.*, B 55 (1997) 13 025.
- [33] R.J. Nelmes and M.I. McManhon, *Semi-conducteur and Semimetals*, vol. 54 (1998), ed. T. Suzuki, P. Willian, and R. K. Willardson and references therein, Academic, New York (1998).
- [34] J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, B70 (1979) 2819.

[35] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).

[36] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal (2000).

## ***CHAPITRE II***

# **Formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(*DFT*)**

## II.1 Introduction

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple.

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre les électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes, deux grandes écoles se rencontrent :

- les méthodes Hartree-Fock (HF) et post -Hartree-Fock, communes aux chimistes ;
- les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, ou Density Functional Theory), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie ( $E$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi$ ) d'un système quantique décrit par l'équation  $H\Psi = E\Psi$ , où  $H$  est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système.

Les méthodes Ab-initio ( premiers principes) sont un outil de plus en plus performant dans le domaine de la simulation numérique des propriétés de la matière moléculaire ou condensée. Ces méthodes utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. D'un autre côté, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est imposée comme méthode de choix pour le calcul quantique de la structure électronique de la matière aussi bien dans le domaine de la physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

Au cours de ce chapitre, nous discuterons les différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Nous allons commencer par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree-Fock, par la suite nous allons encore présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise comme variable la densité électronique en lieu et en place de la fonction d'onde. Ensuite nous allons expliquer les pseudopotentiels

## II.2 L'équation de Schrödinger

Un système cristallin est constitué de deux types de particules : les noyaux et les électrons. Si on désigne par  $r_1, r_2, \dots, r_n$ , les coordonnées spatiales des électrons qui constituent le système cristallin et par  $R_1, R_2, \dots, R_n$  celles des noyaux, La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) :

$$H\Psi(R_n, r_n) = E\Psi(R_n, r_n) \dots \dots \dots (II-1)$$

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin,  $\Psi$  sa fonction propre et E l'énergie propre. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{\text{total}} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \dots \dots \dots (II-2)$$

Dans laquelle les termes  $T_e, T_N, V_{e-e}, V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{est l'énergie cinétique des électrons})$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{est l'énergie cinétique des noyaux})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre électrons.})$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,k \neq l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{Interaction coulombienne entre noyaux})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interactions coulombienne entre noyaux et électrons})$$

$e$  = la charge de l'électron.

$m$  = la masse de l'électron.

$M$  = la masse de noyau.

$r_i, r_j$  définissent les positions des électrons ( $i$ ) et ( $j$ ), respectivement.

$R_k, R_l$  définissent les positions des noyaux ( $k$ ) et ( $l$ ), respectivement.

$Z_k, Z_l$  : sont les nombres atomiques des noyaux ( $k$ ) et ( $l$ ), respectivement.

A ce stade l'opérateur hamiltonien est dépendant de  $(N + M)$  particules en interaction (Figure II.1a). Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela, il faut faire des approximations.

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante [1] (Figure II.1b).

On peut alors réécrire l'hamiltonien total sous la forme :

$$H_{\text{tot}} = H_e + V_{N-N} \dots \dots \dots \text{(II-3)}$$

A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à  $N$  électrons +  $M$  noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à  $N$  électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur,  $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$ ). L'hamiltonien ne contient alors que des contributions de types monoélectronique ( $T_e$  et  $V_{N-e}$ ) et biélectronique ( $V_{e-e}$ ) :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots \dots \dots \text{(II-4)}$$

$H_e$  est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons.

Les fonctions d'ondes du cristal peuvent se mettre sous la forme d'un produit entre les fonctions d'ondes électroniques et les fonctions d'ondes nucléaires.

$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_N(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  est une solution de l'équation aux valeurs propres suivantes :

$$(H_N + H_e) \Psi_N \Phi_e = E \Psi_N \Phi_e \dots \dots \dots (II-5)$$

Où :

$\Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  et  $\Psi_N(\mathbf{R})$  dans l'équation précédente représentent la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde nucléaire respectivement.

Ces deux fonctions d'ondes sont déterminées à partir des équations suivantes :

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \dots \dots \dots (II-6)$$

$$H_N \Psi_N = E_N \Psi_N \dots \dots \dots (II-7)$$

Soit  $H_n$  l'hamiltonien nucléaire défini par :

$$H_N = T_N + U_{NN} + E_e(\mathbf{R}) \dots \dots \dots (II-8)$$

Ainsi, l'énergie électronique  $E_e(\mathbf{R})$  apparaît comme l'énergie d'interaction effective entre les noyaux.

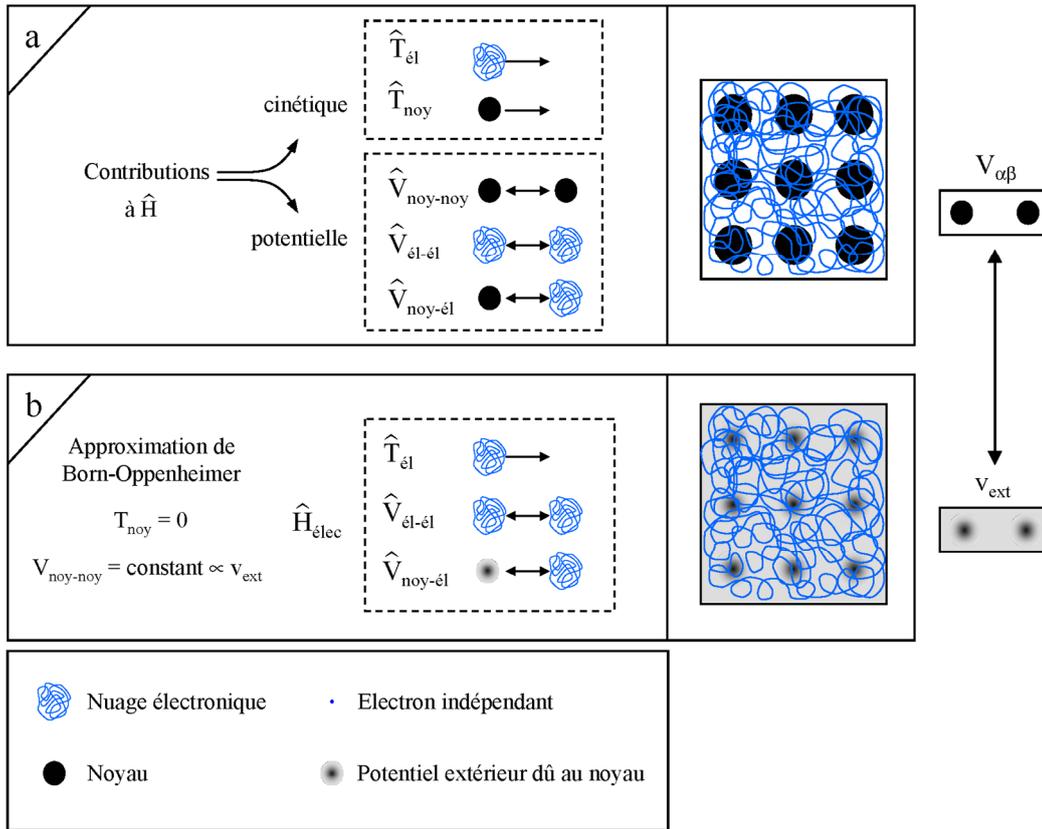


Figure II.1 Passage d'un problème (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons [3].

### II.2.2 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation :

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \dots\dots\dots (II-9)$$

La complexité de résoudre l'équation (II-9) est due aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en n équations électroniques. L'approximation de Hartree [2] consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créée par les autres électrons et noyaux [4]. Cela revient à écrire la fonction d'onde de plusieurs électrons sous la forme:

$$\Phi_e (r_1, r_2, \dots, r_n) = \Phi_1 (r_1) \Phi_2 (r_2) \dots\dots\dots \Phi_n (r_n) \dots\dots\dots (II-10)$$

Où  $r_i$  : correspond à la position de l'électron (i),  $i=1, 2, 3, \dots, n$

Et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons:

$$E = E_e = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad \text{..... (II-11)}$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie  $\Omega_i$ .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) \quad \text{..... (II-12)}$$

L'Hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n \left( \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad \text{..... (II-13)}$$

$$= \sum_{i=1}^n \left( \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^n \left( \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) = \sum_{i=1}^n H_i \quad \text{..... (II-14)}$$

L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi_i(r) + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\Phi_j(r_j)|^2 \frac{ke^2}{r_{ij}} \right] \Phi_i(r) + \left( \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha ke^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad \text{.....(II-15)}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [5] a montré que la fonction d'onde de Hartree (II-10) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde  $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  par un déterminant de Slater [6].

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) & \dots & \dots & \Phi_n(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(r_n) & \dots & \dots & \dots & \Phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{..... (II-16)}$$

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

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde nanoélectroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétrique par rapport à l'échange. En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \Phi^*(r_1, r_2, \dots) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i, \dots) \right] \Phi(r_1, r_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi(r_1, r_2, \dots) dr \dots \dots \dots (II.17)$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi(r_1, r_2, \dots) dr = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \Phi_k^*(r_i) \Phi_l^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(r_j) \Phi_l(r_i) dr_i dr_j \dots (II - 18).$$

Lorsque (k = l) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E<sub>H</sub>, et lorsque (k ≠ l) nous obtenons l'énergie d'échange E<sub>x</sub>

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\Phi_k^*(r_i) \Phi_l^*(r_j) \Phi_k(r_i) \Phi_l(r_j)}{|r - r'|} dr_i dr_j \dots \dots \dots (II-19)$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\Phi_k^*(r_i) \Phi_l^*(r_j) \Phi_k(r_j) \Phi_l(r_i)}{|r - r'|} dr_i dr_j \dots \dots \dots (II - 20)$$

Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides restent difficiles. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

### II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT a été élaborée dans les années 60 par Hohenberg-

Kohn [7] et Kohn-Sham [8]. C'est une reformulation de l'équation de Schrödinger pour le problème de  $N$  fermions en interaction qui donne en principe exactement l'état fondamental solution de cette équation, moyennant la connaissance d'une certaine fonctionnelle de la densité électronique du système. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (ou  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Cette théorie est basée sur un principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental.

### II.3.1 La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la figure (II.2b) que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

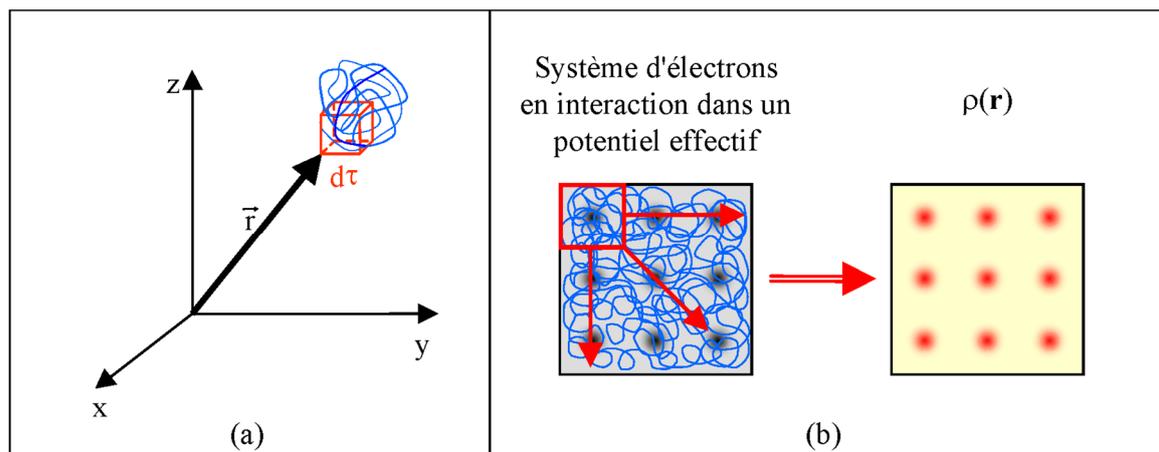
$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II-21})$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II-22})$$

Une définition basée sur l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde  $\Psi$ . Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer,  $\rho(r)$  est défini dans l'espace physique à 3 dimensions alors que  $\Psi$  est définie dans l'espace de configuration à  $3N$  dimensions. Finalement, il peut être remarqué que  $\rho(r)$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système

(Figure II.2b), tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées (Thomas-Fermi). Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous avons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.



**Figure II.2** Définition de la densité électronique (représentation schématique) [3].

Beaucoup de livres sont consacrés à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [9, 10, 11]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux : le premier de Hohenberg et Kohn en 1964 pose les bases de la théorie de fonctionnelle de la densité. Le deuxième, un an après, de Kohn et Sham proposent un schéma de résolution "pratique" pour résoudre numériquement le problème sous forme d'une équation de Schrödinger mono-électronique (dépendant de la densité) [12].

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec  $\hbar = m = e = 1$ ,  $m$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

### II.3.2 Formulation de Hohenberg-Kohn

L'intérêt de l'approche de Hohenberg-Kohn [13] est de prouver que la densité électronique est une variable pertinente dont la connaissance suffit à déterminer les propriétés du système dans son état fondamental, ce dont on peut initialement douter vue la complexité de la fonction d'onde à N-corps. Cette approche est basée sur les théorèmes suivants.

**Théorème 1** La densité électronique  $\rho(r)$  associée au niveau fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$  détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel.

Ce théorème repose uniquement sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(r)$ ,  $E = E[\rho(r)]$ , que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système ( $N, V_{ext}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{N-e}[\rho(r)] \dots\dots\dots (II-23)$$

$$= F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)v^{ext}(r)dr \dots\dots\dots (II-24)$$

Et  $F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \dots\dots\dots (II-25)$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient  $T_e[\rho]$ , l'énergie cinétique électronique et  $V_{e-e}[\rho]$ , l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de  $V_{e-e}$  la partie classique, énergie de Hartree ( $V_{e-e}^{cla}[\rho]$ ) [3].

$$V_{e-e}^{cla}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \dots\dots\dots (II-26)$$

**Théorème 2** Une fonctionnelle universelle pour l'énergie  $E[\rho(r)]$  peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un  $v_{ext}(r)$  donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à  $\rho(r)$ , et la densité  $\rho(r)$  qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte.

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \dots\dots\dots (II-27)$$

Comme l'Hamiltonien  $H$  des  $N$  électrons est écrit comme suit,

$$H = T + V_{e-e} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(r) \dots\dots\dots (II-28)$$

Ils ont décrit aussi cette énergie comme la somme d'une fonctionnelle universelle de la densité  $F[\rho(r)]$ , et de l'énergie électrostatique des électrons dans un potentiel externe  $V_{e-e}(r)$ :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{V}_{ext} | \Phi \rangle \dots\dots\dots (II-29)$$

Et, on a :  $\langle \Phi | \hat{T} + \hat{V} | \Phi \rangle = F[\rho(r)]$

Alors :

$$E_0[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \dots\dots\dots (II-30)$$

Où  $F[\rho(r)]$  est une fonctionnelle universelle de la densité électronique qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes (interaction électron-électron) à l'énergie. Le théorème de Hohenberg et Khon, cependant, ne fournit aucune information en ce qui concerne la forme de  $F[\rho(r)]$ .

### II.3.3 Théorème de Khon et Sham

Khon et Sham [14] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une description de la fonctionnelle et déterminer l'énergie de l'état fondamental. L'idée de Kohn-Sham est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité  $\rho(r)$  que celle de l'état fondamental réel. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

$$E_{KS}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r = T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r. \dots\dots\dots (II-31)$$

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

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^n \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \Phi_i \right\rangle \dots\dots\dots (II-32)$$

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

$$E_{Hartree}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \dots\dots\dots (II-33)$$

On peut donc définir le terme  $E_{xc}[\rho(r)]$  (fonctionnelle d'échange-corrélation) comme la différence entre le fonctionnel inconnu  $E[\rho(r)]$  et les autres termes connus de l'expression (II-31).

-L'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale  $\Psi$ . Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit et se traduit au niveau de la densité de paires par la relation  $\rho_2(r, r) = 0$ . Cet effet est directement lié au principe de Pauli et ne dépend pas de la charge de l'électron.

-La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est liée à la répulsion des électrons en  $\frac{1}{r-r'}$ . Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. L'approximation de Hartree-Fock néglige cet effet de corrélation. Pour être correctement pris en compte, ce dernier nécessite l'utilisation d'un grand nombre de déterminants de Slater pour décrire la fonction  $\Psi$ , ce qui est fait à des degrés divers dans les méthodes de type CI.

En appliquant le principe variationnelle à la fonctionnelle  $E_{KS}[\rho(r)]$  on trouve :

$$\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r = 0 \dots\dots\dots (II-34)$$

Si on compare l'équation (II-34) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons sans interactions, se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(r)$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{eff} + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II-35)$$

On trouve que les deux équations sont identiques à condition que

$$V_{eff} = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II-36)$$

Avec: 
$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II-37)$$

$V_{xc}(r)$  est le potentiel de corrélation d'échange.

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (II-31) peut être obtenue en résolvant l'équation type de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons sans interactions se déplaçant dans le potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ .

$$H_S \Phi_i(r) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots (II-38)$$

La densité dans ce cas sera donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(r)|^2 \dots\dots\dots (II-39)$$

Où  $\{\Phi_i(\mathbf{r})\}$  représentent les orbitales nanoélectroniques, et la somme est sur les N états occupés dans le schéma à une particule.

Les équations (II-36) et (II-38) sont appelées équations de Kohn-Sham, la densité  $\rho(\mathbf{r})$  doit correspondre au potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  exact.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
fonction d'onde ( $\Psi$ ) à N électrons	N fonctions ( $\Phi_i$ ) d'onde à un "électron"
$\rho(\mathbf{r}) = \int  \Psi ^2 d\mathbf{r} \dots d\mathbf{r}_n$	$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N  \Phi_i(\mathbf{r}) ^2$
$T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$	$T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Phi_i \left  -\frac{\nabla^2}{2} \right  \Phi_i \right\rangle$ $T_{\text{él}}^{\text{dep}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$
$V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$	$V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r} - \mathbf{r}' } d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ $V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}[\rho(\mathbf{r})] = ?$
$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}[\rho(\mathbf{r})]$	$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$
$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{eff}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$	$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{él}}^{\text{ind}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}$ $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r} - \mathbf{r}' } d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$

**Tableau II.1** Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif [3].

## II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisés.

### II.4.1 Approximation de la Densité locale (LDA)

Dès leur article original, Kohn et Sham ont remarqué que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. L'approximation de la Densité locale (LDA) considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad \dots\dots\dots (II-40)$$

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots\dots\dots (II-41)$$

Il existe de nombreux travaux de paramétrisation de  $E[n(r)]$ , par exemple ceux proposée par Vosko et Wilk [17], ou encor de Perdew, Zunger [18] et de Teter et Pade [19].

Les valeurs  $\varepsilon_{xc}$  ont été paramétrées à partir de calculs Monte-Carlo pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats. De façon plus générale, la LDA permet de décrire les liaisons covalentes, mais ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes, ce qui est typiquement le cas pour les interactions de Van der Waals.

Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [21]. Aussi différentes améliorations ont été proposées. Une première extension consiste à prendre en compte le spin dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. L'ajout de ce degré de liberté peut permettre en effet une plus grande flexibilité qui peut améliorer les approximations pour les systèmes polarisés. Une autre démarche consiste à aller au-delà de l'approximation locale.

## II.4.2 Approximation de Gradient généralisé

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point  $r$ , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante [22]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]\rho(r)dr \dots\dots (II-42)$$

Il existe de très nombreuses formes de  $F_{xc}$ , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [23], Perdew et Wang (PW91) [24] et Perdew, Burke et Ernzerhof [25].

## II.5 Techniques de résolution

En supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham [14]. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident. Il est donc indispensable de faire appel à des méthodes numériques complexes dont les grandes lignes seront exposées plus loin.

### II.5.1 Théorème de Bloch

Le problème des électrons dans un solide est en principe un problème à plusieurs corps, on se trouve donc dans un problème impossible à résoudre à cause du trop grand nombre de degré de liberté mais pour une structure cristalline la périodicité entraîne des simplifications importantes, en effet pour un potentiel périodique.

Soit  $\vec{R}$  un vecteur de translation du réseau direct tel que (Figure II.3):

$$\vec{R} = l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c} \dots\dots\dots (II-43)$$

Alors le potentiel comme la densité et les fonctions d'ondes seront telles que:

$$V_{eff}(r + R) = V_{eff} \dots\dots\dots (II-44)$$

$$\rho(r + R) = \rho(r) \dots\dots\dots (II-45)$$

$$\Phi(r + R) = \Phi(r) \dots\dots\dots (II-46)$$

Bloch démontra un important théorème [26] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction  $u_i(r)$  qui a la périodicité du réseau cristallin:

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \dots\dots\dots (II-47)$$

Avec:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \dots\dots\dots (II-49)$$

$\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $i$  est l'indice de bande,  $\vec{R}$  est le vecteur du réseau direct ( $\vec{R}$ ).

Pour la fonction  $u_i(\vec{r})$  on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \dots\dots\dots (II-50)$$

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

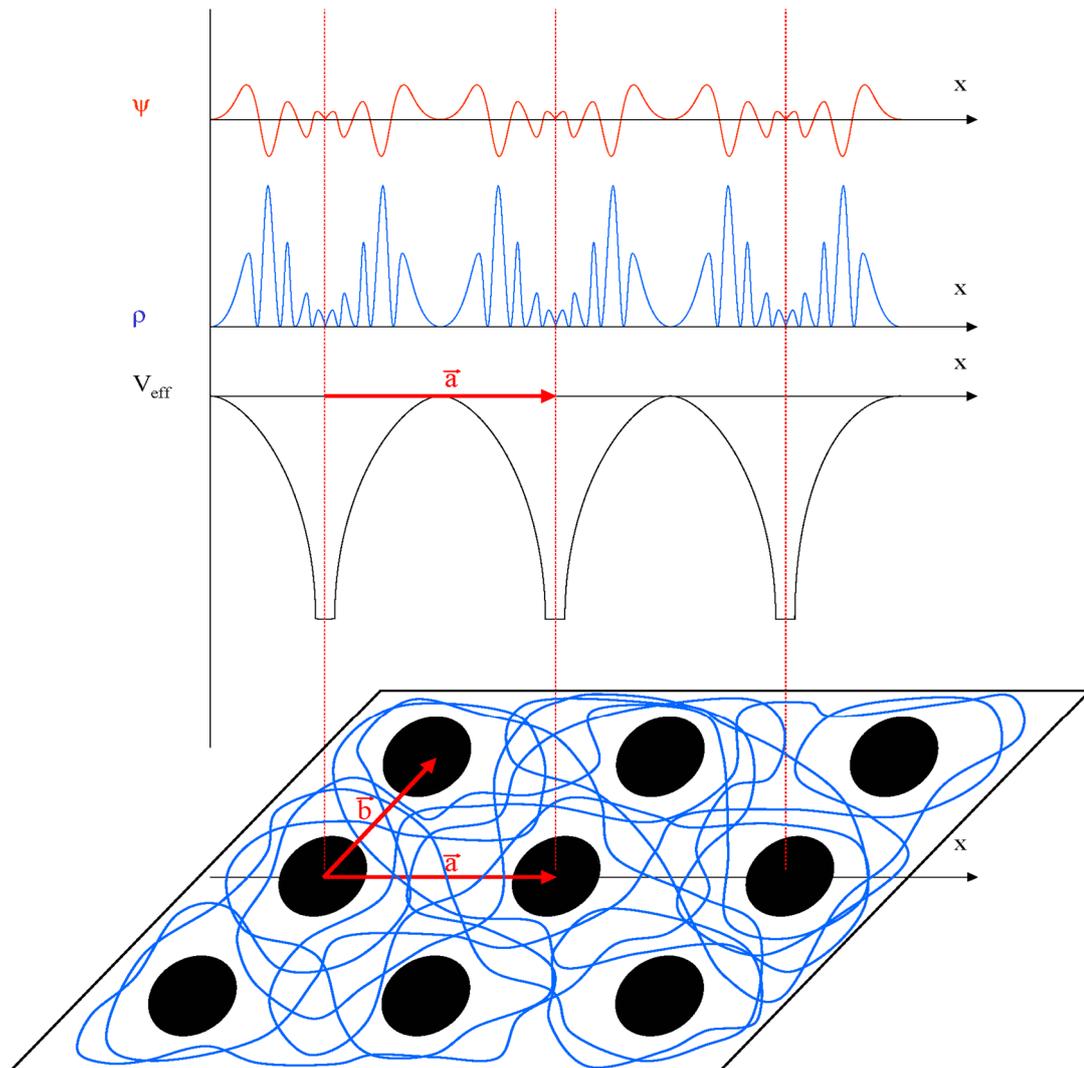
En remplaçant  $u_i(\vec{r})$  par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \dots\dots (II-51)$$

Pour une valeur donnée de  $\vec{k}$ , les conditions aux limites périodiques engendrent une suite discrète de solution d'indice  $n$ . Le théorème de Bloch nous montre que, d'une cellule du réseau direct à une autre la fonction d'onde se reproduit identique à elle-même à un facteur de phase près, de plus quel que soit  $\vec{k}$  du réseau réciproque, les fonctions  $\Psi_{kn}$  et  $\Psi_{k+kn}$  sont équivalentes.

Le théorème de Bloch permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unité du cristal c'est-à-dire à une partie finie du réseau réciproque.

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



**Figure II.3** Forme de la fonction d'onde, de la densité et du potentiel dans un cristal [3]

### II.5.2 La zone de Brillouin

Dans le cas de systèmes périodiques, la description du système et son étude se limitent à la région de l'espace définie par la maille unitaire, qui dans l'espace réciproque se retrouve au niveau de la première zone de Brillouin. La résolution des équations de Kohn et Sham se fera

donc pour un échantillonnage de points  $k$  rendant compte de la symétrie de la première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin, par définition la maille la plus compacte possible là où les excitations peuvent être représentées, est sans aucun doute le choix de référence. La particularité de cette maille primitive est le fait qu'elle soit délimitée par l'intersection des plans perpendiculaires aux vecteurs  $G$ . À l'intérieur de cette zone les bandes sont continues tandis que ses limites sont de grande importance car chaque point représente un vecteur  $k$  où se produisent les diffractions de Bragg.

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité,...implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela

1. l'intégrale exacte sur un ensemble de points  $k$  de la zone de Brillouin et pour cela il faut introduire un nombre suffisant de points  $k$ , surtout dans les régions où l'intégrale varie rapidement.
2. la symétrie peut être utilisée pour réduire les calculs.

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier [27].

$$g(\vec{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \dots\dots\dots \text{(II-52)}$$

Où  $\vec{R}_n$  sont les vecteurs du réseau direct.

Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points  $k$  on peut citer celle de chadi et cohen [28] et celle de Monkhorst et Pack [29].

### II.5.3 Les ondes planes comme base naturelle

Afin d'élaborer un calcul réel, il est nécessaire de choisir une base de fonctions pour exprimer les fonctions d'onde. Cependant, il est préférable que les fonctions de cette base soient mathématiquement simples. Différentes méthodes ont été développées pour choisir une bonne base de départ, permettant d'effectuer les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les propriétés physiques du système. Dans le cas des systèmes périodiques, la base la plus naturelle est la base des ondes planes.

Pour déterminer la fonction d'onde du réseau réciproque, l'idée la plus simple est de la décomposée en onde planes à l'aide de la série de Fourier

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n,k}(\vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{r}} \dots\dots\dots (II-53)$$

Où les  $\vec{g}$  sont des vecteurs du réseau réciproque définis par :

$$\vec{g}\vec{r} = 2\pi m \dots\dots\dots (II-54)$$

$\vec{k}$  est un vecteur du réseau réel et m sont des entiers, avec cette définition, on a un nombre infini d'ondes planes de vecteur g, en remplaçant l'équation (II-53) dans (II-54) on obtient l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\Psi(r) = \sum_{k,g} C_{k+g} e^{i(k+g)r} \dots\dots\dots (II-55)$$

On peut tronquer la somme sur les vecteurs g tel que l'énergie cinétique des ondes plane  $E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{g})^2$  soit inférieur à une énergie de coupure  $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2$ .

Les ondes planes de petite énergie cinétique sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [30]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy"  $E_{cut}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'a ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de  $E_{cut}$  détermine le degré d'exactitude du calcul. La valeur de l'énergie de coupure  $E_{cut}$  dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potentiel qui décrit l'interaction cœur-valence.

## II.5.4 Cycle autocohérent électronique

Dans les approches que nous avons utilisées, la recherche des fonctions d'ondes  $\Phi_i$  et de leurs énergies  $\varepsilon_i$  et la détermination de la densité électronique autocohérent est séparée et exécutées de façon hiérarchique. Il est donc nécessaire de déterminer de façon répétée les couples  $\{ \varepsilon_i, \Phi_i \}$  qui résolvent les équations de Kohn et Sham pour une densité de charge fixée.

Une représentation schématique d'un cycle autocohérent de minimisation de l'énergie électronique est donnée sur la Figure (II.4). La première étape consiste de façon générale en la

superposition des densités atomiques ( $\rho^{at}$ ) en vue de générer la densité de charge cristalline initiale.

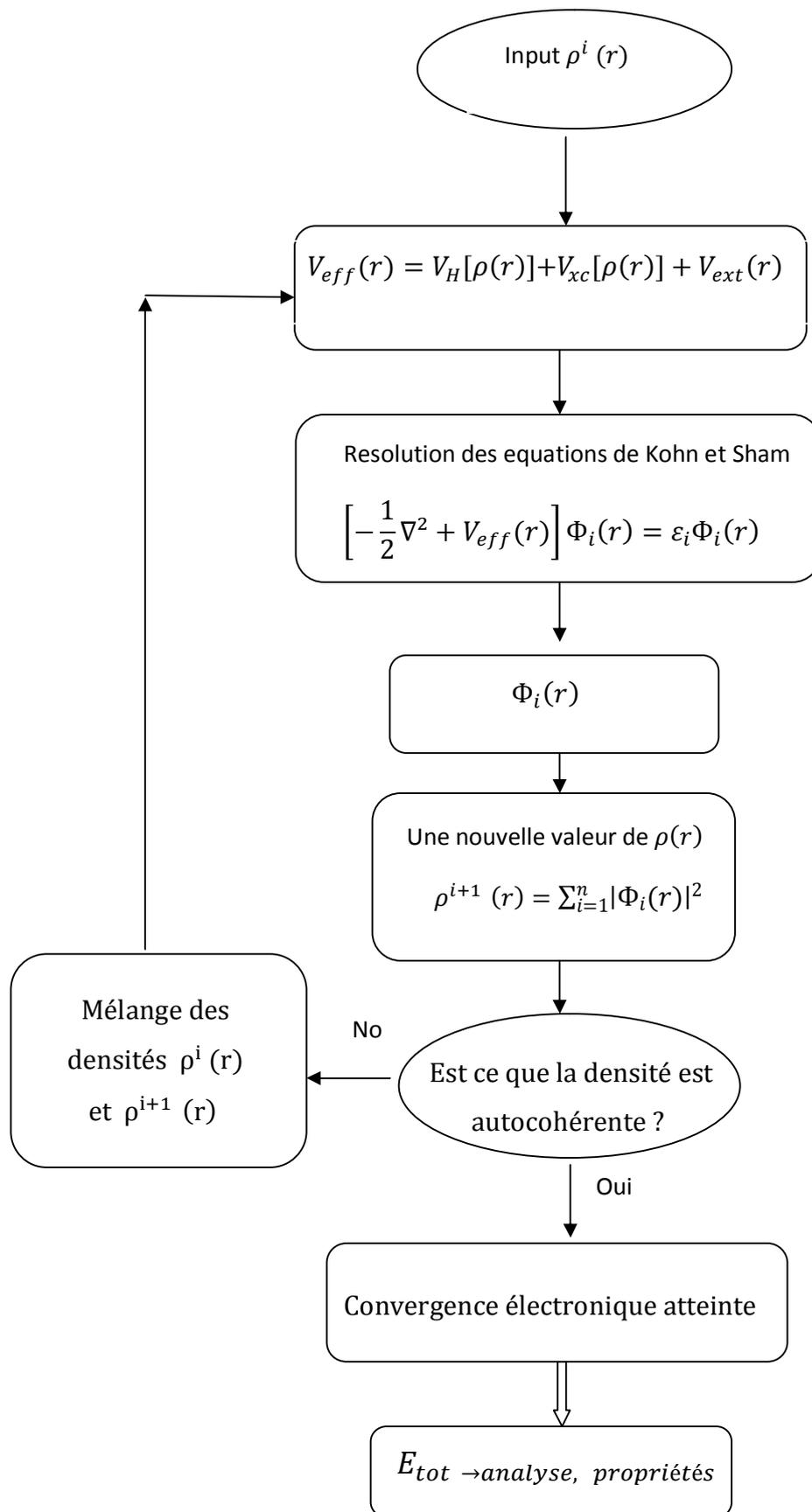
$$\rho^i = \rho^{crystal} = \sum_{at} \rho^{at} \dots\dots\dots (II-56)$$

Cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant ( $V_c$ ).

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \dots\dots\dots (II-57)$$

Ce potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à  $V_{\text{él-él}}$ ) et du potentiel nucléaire ( $V_{\text{noy-noy}}$ ). Le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombienne au terme d'échange et corrélation ( $v_{xc}$ ).

Le potentiel effectif  $v_{\text{eff}}$  et la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  sont utilisés afin de construire l'hamiltonien électronique. Les équations de Kohn et Sham monoélectroniques sont alors résolues afin d'accéder aux  $\varepsilon_i, \Phi_i$ . Une fois les fonctions d'ondes à un électron déterminées, une nouvelle densité électronique ( $\rho^{i+1}$ ) est générée par la somme du module de leur carré sur l'ensemble des états occupés. Cette densité électronique de sortie ( $\rho^{i+1}$ ) est "mélangée" à la densité de départ ( $\rho^i$ ) et réintroduite dans le cycle jusqu'à l'obtention d'une densité de charge autocohérente. Le critère de convergence peut être la densité électronique, mais également l'énergie totale du système en vertu du principe variationnel.



**Figure II.4** Diagramme d'algorithme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

## II.6 le pseudopotentiel

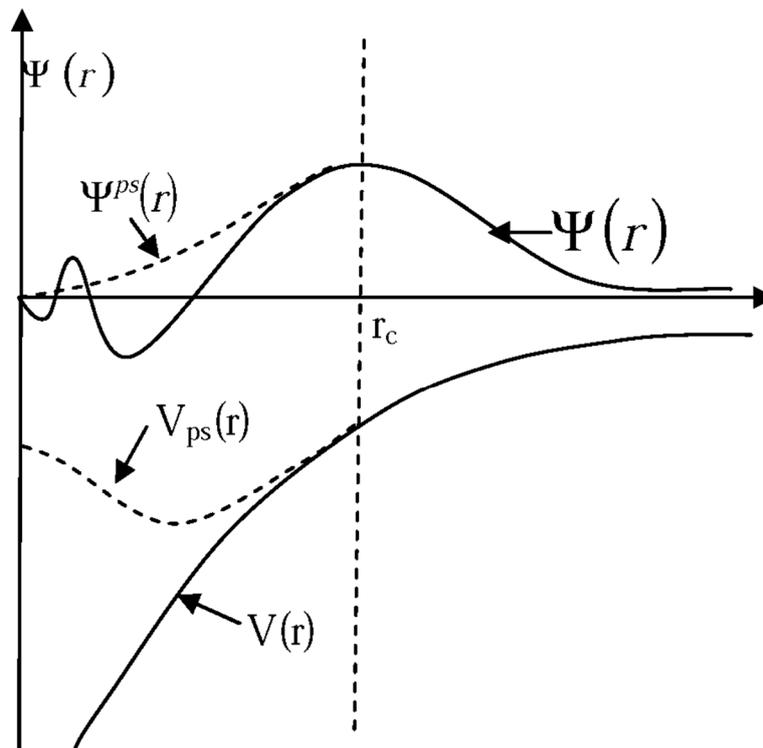
Le pseudopotentiel a été introduit pour la première fois par Fermi (1934) pour l'étude des niveaux atomiques observés. La technique du pseudo-potentiel [31, 32, 33, 34] s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [31]. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leur caractère explicite, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur.
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur.
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence.
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu, et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence.

En pratique, les fonctions d'onde  $\Psi(\mathbf{r})$  représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde  $\Psi^{ps}(\mathbf{r})$  (figure (II.5)). L'égalité  $\Psi^{ps}(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r})$  est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de  $\Psi^{ps}(\mathbf{r})$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [35].



**Figure II.5** le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes.

Les pseudo-fonctions d'onde peuvent être ainsi obtenues avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'ondes de Kohn-Sham, et cela réduit considérablement les calculs numériques.

Le potentiel subit un traitement similaire. La singularité en  $-\frac{1}{r}$  autour de l'atome est éliminée et la forme du pseudopotential est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [36]. Le rayon  $r_c$  est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses [37].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne écrantée par les électrons du cœur, celle des électrons de valence avec les noyaux, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et les termes d'échange-corrélation. Celle-ci est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudopotential [38, 39].

Le théorème d'annulation de Phillips-Kleinman [40, 41] dérivé de la méthode OPW, a fait preuve que les électrons de valence présentent expérimentalement un potentiel répulsif lorsqu'ils sont électrons de valence en dehors du cœur ; ou en d'autres termes, les fonctions d'ondes des électrons de valence sont contraintes à être orthogonalisées aux états du cœur.

Une variante de cette méthode appelée, méthode empirique du pseudo-potentiel, utilise les données expérimentales telles que le spectre de réflexion ou encore le spectre de la partie imaginaire du constant diélectrique. Deux variantes de cette méthode ont pris naissance :

1. la première, appelée méthode du pseudo-potentiel local, qui ne tient pas compte de l'effet du cœur ionique,
2. la seconde, appelée méthode du pseudo-potentiel non local, qui prend en considération l'effet du cœur ionique.

### II.6.1 Construction des pseudopotentiels

Le pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- Il doit être additif, c'est à dire Le pseudopotentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudopotentiels des atomes individuels
- Il doit être transférable c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents.
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'onde planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

### II.6.2 Formalisme mathématique

Pour mieux comprendre comment sont faits les pseudo-potentiels, étudions le pseudo-potentiel de Phillips et Kleinmann [42, 43].

Si on appelle  $|\Psi_c\rangle$  et  $|\Psi_v\rangle$  les fonctions d'ondes des électrons de cœur et de valence, on peut alors écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$H|\Psi_n\rangle = E|\Psi_n\rangle \dots \dots \quad (\text{II} - 58) \quad \text{avec } n = c, v$$

$|\Psi_v\rangle$  Peut s'écrire sous la forme d'une pseudo-fonction d'onde linéaire  $|\varphi_v\rangle$  et d'une fonction sinusoïdale résultante de la projection orthogonale des orbitales de valence sur celles de cœur :

$$|\Psi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{cv} |\Psi_c\rangle \dots \dots \dots (II-59)$$

$$\alpha_{cv} = -\langle \Psi_c | \varphi_v \rangle \dots \dots \dots (II-60)$$

$|\varphi_v\rangle$  Satisfait aussi une équation de Schrödinger :

$$H|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle - \sum_c (E_c - E)|\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \dots (II-61)$$

$$\text{Soit } H^{PK} = H - \sum_c (E_c - E)|\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \text{ (PK=Phillips and Kleimann)} \dots \dots \dots (II-62)$$

$H_{PK}$  est le pseudo-hamiltonien de l'équation de Schrödinger satisfaite par  $|\varphi_v\rangle$ .

On peut ensuite identifier un pseudo-potentiel de la forme :

$$V_{PS}^{PK}(E) = v - \sum_c (E_c - E)|\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \dots \dots \dots (II-63)$$

$v$  est le potentiel réel du système réel.

$V_{PS}^{PK}$  dépend des énergies propres des états électroniques du système total.

Il est nécessaire de noter que le 2<sup>e</sup> terme de  $V_{PS}^{PK}$ , est un potentiel répulsif, impliquant que le pseudo-potentiel est inférieur au vrai potentiel  $v$  au voisinage du cœur.

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions. La méthode de conservation de la norme et la méthode de la non-conservation de la norme. Dans cette thèse on a utilisé que des pseudopotentiels avec norme conservé.

### II.6.3 Pseudopotentiel à norme conservée

L'introduction du principe de pseudopotentiel à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur. L'approche fut développée par Hamman, Schluter et Chiang [45], puis Bachelet, Hamman et Schluter [46] ou Troullier et Martins [47] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée (norm-conserving pseudopotentials).

### II.6.3.1 Méthodologie

Les pseudopotentiels générés par un calcul sur les atomes sont nommés "ab initio" parce qu'ils ne sont pas ajustés à l'expérience. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudopotentiels ab initio, car il simplifie leurs applications et les rend plus précis et transférable. Dans les calculs de l'énergie totale, l'énergie d'échange-corrélation du système est fonction de la densité électronique.

La configuration électronique de l'atome peut être choisie arbitrairement. Généralement il s'agit de l'atome à l'état neutre. Le calcul se fait au départ de l'équation de Khon-Sham écrite sous sa forme radiale :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-Z}{r} + V_H + V_{xc} \right] rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}(r) \dots \dots \text{(II-64)}$$

La fonction d'onde réelle est ensuite remplacée par une pseudofonction d'onde à laquelle est associé un potentiel modèle (le pseudopotentiel) choisi pour reproduire correctement les propriétés des états de valence. Le schéma mathématique qui permet de générer la pseudofonction d'onde n'est pas unique. Il existe du point de vue mathématique une certaine liberté dans le choix de la méthode comme en témoignent les nombreuses publications qui présentent différentes manières de faire [49, 20, 44].

### II.6.3.2 Condition de la « norme conservée »

Pour obtenir un pseudopotentiel à norme conservée le plus efficace possible, la pseudofonction d'onde doit répondre à une liste de critères précis [48]. Les énergies propres obtenues par un calcul tout électron et les pseudoénergies sont égales pour une configuration atomique de référence.

-Les pseudofonctions d'onde de valence et les fonctions d'onde de valence tout électron sont identiques au-delà d'un certain rayon de cœur  $r_c$  choisi arbitrairement.

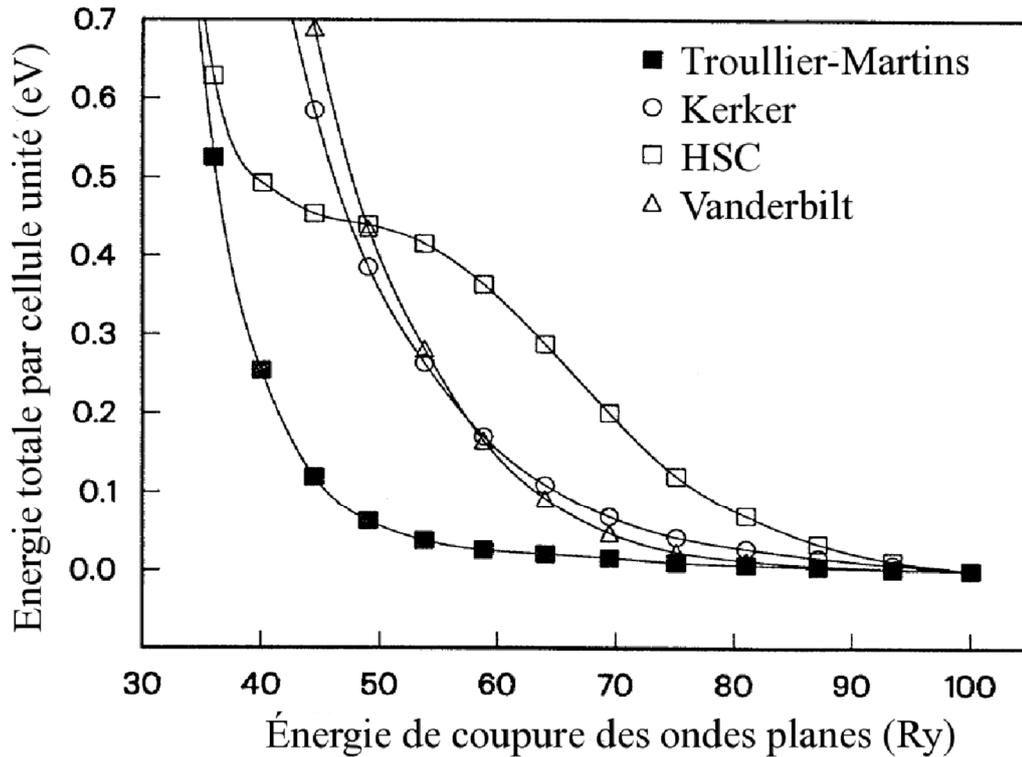
-L'intégration de 0 à  $r_c$  pour chaque fonction d'onde est identique (condition de conservation de la norme)

$$\int_0^{r_c} |\Psi_L^{PS}|^2 d^3r = \int_0^{r_c} |\Psi_L^{AE}|^2 d^3r \dots \dots \dots \text{(II-65)}$$

-Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde tout électron et de la pseudo-fonction d'onde ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie sont égales pour tous  $r \geq r_c$ .

### II.6.3.3 Pseudopotentiel de Troullier Marttin

Dans un souci de minimisation du temps de calcul, on utilise des pseudopotentiels les moins durs possibles (nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer une convergence) : la figure (II.6) illustre ce propos et justifie le choix de l'utilisation de pseudopotentiels à norme conservée de Troullier et Martins (TM) [15] dans cette thèse.



**Figure II.6** Convergence de l'énergie totale par cellule unité en fonction de l'énergie de coupure du diamant pour différents pseudopotentiels à norme conservée, modifié d'après [15]. Le potentiel de Troullier-Martins est ici le plus efficace.

Un exemple de pseudopotentiels à conservation de norme est celui de Troullier Marttin. Dans ce cas, Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital  $l$  ont la forme suivante dans la région du cœur [16]:

$$R_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \dots \dots \dots (II-66)$$

$$\text{Où } p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \dots \dots (II-67)$$

Les coefficients de  $p(r)$  sont imposés par la conservation de la norme, la continuité de la pseudo-fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point  $r_c$ . Cela implique :

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \quad \dots\dots\dots (II-68)$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudopotentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps} = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\psi_l^{ps}(r)] \dots\dots\dots (II-69)$$

Enfin, le pseudopotentiel correspondant au moment orbital  $l$  est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudopotentiel écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[\rho^{ps}(r)] - V_{xc}[\rho^{ps}(r)] \dots\dots\dots (II-70)$$

Où  $\rho^{ps}(r)$  désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudofonctions d'ondes.

## II.7 Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité

La DFPT est une méthode bien établie pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux des solides [50, 51]. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides.

Dans ce paragraphe, on se propose d'introduire les notions nécessaires au calcul des propriétés dynamiques d'un solide. A savoir, les deux hypothèses du calcul: les approximations adiabatique et harmonique. Ces deux dernières approximations, sont formulées dans le cadre de la mécanique quantique pour les dynamiques atomique et électronique d'un système quelconque.

Les fonctions d'onde et les énergies propres électroniques pour le réseau statique peuvent donc être calculées numériquement avec la DFT. Ainsi, nous avons résolu la première moitié du système adiabatique. Il reste maintenant à déterminer les déplacements harmoniques des noyaux. Pour cela, il faut déterminer la matrice des constantes de force interatomique. Pour déterminer la matrice dynamique, on dérive l'expression de la force obtenue via le théorème de Hellmann-Feynman [52, 53] qui nous dit que la première dérivée des valeurs propres d'un Hamiltonian,  $H_\lambda$  dépendant du paramètre  $\lambda$ , est donnée par la moyenne de la dérivée du Hamiltonian :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \quad \dots\dots\dots (II-71)$$

Où  $\Psi_\lambda$  est la fonction propre de  $H_\lambda$  qui a comme valeur propre  $E_\lambda$ . Dans l'approximation de Born et Oppenheimer, les coordonnées nucléaires agissent comme des paramètres dans l'Hamiltonian électronique. La force agissant sur l'I-ième noyau dans l'état fondamental est :

$$F_I = -\frac{\partial E(R)}{\partial R_I} = \left\langle \Psi(R) \left| \frac{\partial H_{BO}(R)}{\partial R_I} \right| \Psi(R) \right\rangle \dots\dots\dots(\text{II-72})$$

Où  $H_{BO}$  est l'Hamiltonian Born-Oppenheimer, qui dépend de R via l'interaction électron-ion, laquelle couple les degrés de liberté électronique uniquement à travers la densité de charge électronique. Dans ce cas, le théorème de Hellmann-Feynman établit que :

$$F_I = -\int dr n_R(r) \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_I} - \frac{\partial E_N(r)}{\partial R_I} \dots\dots\dots(\text{II-73})$$

Où  $n_R(r)$  est la densité de charge électronique dans l'état fondamental correspondant à la configuration nucléaire R.  $V_R(r)$  est le potentiel d'interaction 'électron-noyau, et  $E_N(r)$  est l'énergie d'interaction électrostatique entre deux noyaux différents. Tous les deux sont donnés par :

$$V_R(r) = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad , \quad E_N(r) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad \dots\dots\dots(\text{II-74})$$

Où  $Z_I$  est la charge de l'I-ième noyau.

La géométrie d'équilibre du système s'obtient quand les forces agissant sur un noyau individuel deviennent zéro :

$$F_I = -\frac{\partial E(R)}{\partial R_I} = 0 \quad \dots\dots\dots(\text{II-75})$$

Tandis que les fréquences de vibration,  $\omega$ , sont d'exterminées par les valeurs propres de la deuxième d'ivée de l'énergie totale électronique dans l'approximation Born-Oppenheimer pour les noyaux fixes dans les positions fixes,  $E(R)$ , par rapport aux positions des noyaux :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_I \partial R_J} - w^2 \right| = 0 \quad \dots\dots\dots(\text{II-76})$$

Par conséquent, les calculs des premiers principes pour des relations de dispersion de phonons nécessitent la résolution de cette équation, et cela est possible en différenciant les forces d'Hellmann-Feynman par rapport aux coordonnées nucléaires:

$$\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_I \partial R_J} = -\frac{\partial F_I}{\partial R_J} = \int dr \frac{\partial n_R(r)}{\partial R_J} \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_I} + \int dr n_R(r) \frac{\partial^2 V_R(r)}{\partial R_I \partial R_J} + \frac{\partial^2 E_N(R)}{\partial R_I \partial R_J} \dots\dots\dots(\text{II-77})$$

Cette expression représente la matrice dynamique de l'approximation harmonique, comme une fonctionnelle de la densité électronique de charge  $n_R(r)$ .

La densité  $n_R(r)$  de l'état fondamental est calculée par la résolution des équations de Kohn–Sham monoélectroniques. La réponse linéaire de la densité électronique d'un système est traitée dans ce qui est couramment appelé théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (Baroni et al [54]). La réponse de la densité électronique  $\frac{\partial n_R(r)}{\partial R_I}$  figurant dans l'équation (II-77) peut être calculée en linéarisant les équations de Kohn-Sham (II.38–II.39). La linéarisation de l'équation (II-39) conduit à la relation:

$$\Delta n(\vec{r}) = 2\text{Re} \sum_i n_i \Psi_i^*(\vec{r}) \Delta \Psi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots(\text{II-78})$$

La variation  $\Delta \Psi_i(\vec{r})$  des orbitales de Kohn–Sham est obtenue à partir de la théorie des perturbations au premier ordre et vérifie la relation :

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_i \right] \Delta \Psi_i(\vec{r}) = [\Delta V_{eff}(\vec{r}) - \langle \Psi_i(\vec{r}) | \Delta V_{eff}(\vec{r}) | \Psi_i(\vec{r}) \rangle] \Psi_i(\vec{r}) \dots\dots(\text{II-79})$$

Où la correction au premier ordre du potentiel autocohérent  $V_{eff}$  satisfait.

$$\Delta V_{eff}(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r}) + \int \frac{\Delta n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \frac{\partial E_{xc}(\vec{r})}{\partial n(\vec{r})} \dots\dots\dots(\text{II-80})$$

La variation au premier ordre de la valeur propre de Kohn–Sham s'écrit :

$$\Delta \varepsilon_i = \langle \Psi_i | \Delta V_{eff} | \Psi_i \rangle \dots\dots\dots(\text{II-81})$$

Les équations (II-79–II-81) forment un ensemble d'équations pour le système perturbé qui est semblable aux équations de Kohn-Sham du système non perturbé. L'équation aux valeurs propres (II.38) est maintenant remplacée par la solution d'un système linéaire (II-79) qu'il faut résoudre de manière autocohérente.

le principe de la DFPT consiste à calculer les dérivées première et seconde de l'énergie totale par rapport à la perturbation appliquée, de nombreux travaux théoriques avec des applications numériques sont publiés par Vanderbilt et Haman [55, 56] sur la DFPT et ses applications. On présente ici les expressions nécessaires dans cette théorie.

On considère un cristal isolé qui contient N atomes par maille élémentaire, de vecteur de base  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  et de volume  $V_0$ , on considère trois types de perturbation :

- un déplacement  $u_n$  des atomes loin de leur position d'équilibre.
- Une déformation homogène  $n_j$  dans la notation de Voigt  $j=1, \dots, 6$
- Un champ électrique homogène  $\epsilon_\alpha$  avec  $\alpha = x, y, z$

Les réponses correspondantes à ces trois perturbations sont respectivement :

- La force  $F_m$
- La contrainte  $\sigma_j$
- La polarisation  $P_\alpha$

Donc l'énergie est fonction du déplacement  $u_n$  la déformation  $n_j$  et le champ électrique  $\epsilon_\alpha$ , on peut écrire l'énergie totale :

$$E = E_0 + A_m u_m + A_\alpha \epsilon_\alpha + A_j n_j + \frac{1}{2} B_{mn} u_m u_n + \frac{1}{2} B_{\alpha\beta} \epsilon_\alpha \epsilon_\beta + \frac{1}{2} B_{jk} n_j n_k + B_{m\alpha} u_m \epsilon_\alpha + B_{mj} u_m n_j + B_{\alpha j} \epsilon_\alpha n_j + \text{termes d'ordre trois et plus} \dots \dots \dots \text{II} - 82$$

Dans cette expression les coefficients du premier ordre représente :

$$A_m = -\frac{F_m}{V_0}, \quad A_j = \sigma_j, \quad A_\alpha = -P_\alpha$$

Les coefficients diagonaux du second ordre sont:

$$B_{mn} = V_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial u_n} \right|_{\epsilon, n} = \frac{K_{mn}}{V_0}, \quad \text{Ces éléments forment la matrice des constantes de force.}$$

$$B_{jk} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial n_j \partial n_k} \right|_{\epsilon, u} = C_{jk}, \quad \text{Ces éléments forment la matrice des constantes élastiques.}$$

$$B_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta} \right|_{u, n} = \chi_{\alpha\beta}, \quad \text{Ces éléments forment la matrice de la susceptibilité diélectrique.}$$

Et les coefficients non diagonaux dans l'expression (II-82) représentent:

$$B_{mj} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial n_j} \right|_{\epsilon} = -\frac{\Lambda_{mj}}{V_0}, \quad \text{Ces éléments forment le tenseur des déformations interne.}$$

$B_{m\alpha} = -\left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \epsilon_\alpha} \right|_n = -\frac{Z_{m\alpha}}{V_0}$  , ces éléments forment le tenseur de la charge dynamique de Born.

$B_{j\alpha} = -\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_\alpha \partial n_j} \right|_u = -e_{j\alpha}$  , ces éléments forment le tenseur piézoélectrique.

---

**Référence**

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, B84 (1927) 457.
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24(1928) 89.
- [3] Xavier ROCQUEFELTE, Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, 2011.
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126.
- [6] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phy Rev.* B136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, *Phy Rev.* A 140 (1965) 1133.
- [9] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem*. Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [10] Robert G. Parr and Weitao Yang, *Density-Functional Theory of atoms and molecules*, university of North Carolina, Oxford university press, New York 1989.
- [11] J. Callaway, N. H. March. *Density Functional Methods: Theory and Applications*. University of Oxford, England.
- [12] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* B 136 (1964) 864.
- [14] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* A140 (1965) 1133.
- [15] N.Troullieret J.Martins: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43 (1991) 3.
- [16] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev.* B 43 (1991) 1993.

- [17] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation: A critical analysis", *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [18] J. P. Perdew, A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems", *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [19] Teter Pade fitting of PW92 data: see the appendix of S. Goedecker, M. Teter, and J Hutter, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1703.
- [20] G. B. Bachelet \*, D. R. Hamann, and M. Schlüter, « Pseudopotentials that work: From H to Pu », *Phys. Rev. B*, 43 (1982) 4199.
- [21] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi R. Car: Generalized-gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids. *Physical Review B*, 53 (1996) 3.
- [22] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 71, No. 5 (1999) 1253.
- [23] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [24] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [26] P. Kireev, *La physique des semiconducteurs*, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [27] S. Saib, *Etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des semi-conducteurs a base de nitrogène*, Thèse doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2008.
- [28] D. J. Shadi M. L. Cohn. *J. Phys. Rev. B.* 8 (1973) 5747.
- [29] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* (1976) 5188.
- [30] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64 (1992) 1045.

- 
- [31] P. Y. Yu and M. Cardona Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties, Springer- Verlag (2001).
- [32] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [33] D. Brust, J. C. Phillips and F. Bassani, Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 94.
- [34] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14 (1976) 552.
- [35] W. E. Pickett, Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. Elsevier, Science Publishers (1989).
- [36] U. Von Barth, C.D. Gellat, Phys. Rev., B 21 (1980) 2222.
- [37] Warren E. Pickett, Computer Physics Repport 9 (1989) 115.
- [38] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, et al, Rev. Mod. Phys., 64 (1992) 1045.
- [39] M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Comm., 119 (1999) 67.
- [40] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [41] J. C. Phillips. Phys. Rev. 112 (1958) 685.
- [42] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys Rev 116 (1959) 287.
- [43] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, A Primer in Density-Functional Theory, Lecture notes in Physics, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003, chapitres 1 et 6.
- [44] D. Vanderbilt, « Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials », Phys. Rev. B, 32 (1985) 8412.
- [45] D.R. Hamman, M. Schluter, et C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43 (1979) 1494.
- [46] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, Phys. Rev., B 26 (1982) 4199.
- [47] N. Troullier, et J.L. Martins, Phys. Rev., B 43 (1991) 8861.
- [48] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, « Norm-Conserving Pseudopotentials », Phys. Rev. Lett.43 (1979) 1494.
- [49] P. Kerker, « Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications », J. Phys. C: Solid State Phys.13 (1980) 189.
-

- [50] S. Baroni, P. Pavone, P. Giannozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Superlattices, ed . D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [51] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy.Rev.B.* 43 (1991) 7231.
- [52] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie.* Deticke, Leipzig, (1937).
- [53] R.P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [54] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso et P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515.
- [55] Xifan Wu, D. Vanderbilt and Hamann *Phys. Rev B* 72 (2005) 035105.
- [56] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* 71(2005) 35117.

## ***CHAPITRE III***

### **Résultats et discussions**

### III.1 Introduction

Les monochalcogénides à base de zinc ( $ZnX$  :  $X=S, Se, Te$ ) sont des prototypes de semi-conducteurs II-VI se cristallisant dans la phase zinc blende et wurtzite. Ils sont caractérisés par une bande interdite large et une isotropie optique importante et sont considérés comme d'excellents candidats: dans la technologie des dispositifs optiques, des mémoires optiques à haute densité, des conducteurs transparents, des dispositifs lasers solides, des photo-détecteurs des cellules solaires, ...etc. [1].

Des études théoriques et expérimentales ont été effectuées afin de déterminer leurs différentes propriétés physiques. Lorsqu'un matériau, est destiné à une application technologique, il devient nécessaire d'étudier le comportement de ce dernier sous l'effet de perturbation extérieure telle que la pression, le champ électrique et le champ magnétique...etc. Dans le domaine des sciences de matériaux, la pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides. Ce paramètre peut induire des variations structurales sans augmenter l'agitation thermique et présente donc des avantages par rapport aux paramètres température et composition. L'effet direct de la pression est de réduire (compression) ou augmenter (dilatation) le volume par changement des distances interatomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres et/ou apparition de nouvelles transitions de phases. Ces transitions s'accompagnent souvent d'une augmentation de la coordinence, de changements de la nature de la liaison chimique et même de l'énergie interne et donc modifications des paramètres d'équilibre. Bien évidemment, les propriétés physiques du matériau dépendent de la structure cristalline.

Dans notre étude, nous avons choisi la pression comme une variable, ce chapitre sera organisé pour traiter l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés structurales, électroniques et élastiques et celui de la température sur les propriétés thermodynamiques des matériaux semi-conducteurs ( $ZnX$  :  $X=S, Se, Te$ ).

### III.2 Détails techniques

Nous avons effectué des calculs sur des semi-conducteurs II- VI ( $ZnX$  :  $X=S^{16}, Se^{34}, Te^{52}$ ) qui peuvent exister sous deux formes cristallines différentes, la structure zinc-blende (cubique) et la structure wurtzite (hexagonale) [131]. La structure zinc-blende peut être représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées occupées, l'un par les atomes de  $X(X=S, Se, Te)$ , l'autre par les atomes de  $Zn$  et décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille. Les positions des atomes sont donc l'atome  $X(X=S, Se, Te)$  (0, 0, 0) et l'atome  $Zn$  (1/4,1/4,1/4) (figure I.1).

La structure wurtzite correspond à deux réseaux hexagonaux composés, chacun de deux espèces

d'atomes X(X=S, Se, Te) et Zn, et décalés suivant l'axe c d'un paramètre u. Les positions des deux atomes X(X=S, Se, Te) sont (0, 0, 0) et (1/3, 2/3, 1/2) et les 2 atomes de Zn sont (0, 0, u) et (1/3, 2/3, u + 1/2) (figure I.1). La direction (0001) de la phase hexagonale ne se différencie pas de la direction (111) de la phase cubique que par la séquence d'empilement des plans cristallins. Il en résulte que les deux structures ne se différencient pour un atome qu'à partir de son troisième voisin.

A haute pression, les composés ZnX, en général, se transforment à la structure NaCl, qui ne se différencie de la phase zinc-blende, que par des positions atomiques qui sont dans la phase NaCl l'atome Na (0, 0, 0) et l'atome Cl (1/2, 1/2, 1/2)]. En effet pour cette structure, la coordination des atomes de Zinc (Zn) et d'éléments chalcogènes (S, Se, Te) est de 6. La structure de type NaCl est composée de deux sous réseaux cubiques faces centrées d'atomes de Zinc et d'éléments chalcogènes (S, Se, Te) décalés de a/2.

La configuration électronique pour chaque matériau a été prise de telle sorte que les états Zn: (3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>), S: (3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>), Se: (4s<sup>2</sup>4p<sup>4</sup>) et Te: (5s<sup>2</sup>5p<sup>4</sup>), soient considérés comme étant des états de valence, et le reste est considéré comme des états de cœur.

Les calculs sont faits en utilisant le code Abinit [2] qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux et des molécules. Ce code utilise la DFT [3] pour modéliser les interactions entre les électrons, la théorie de pseudo-potentiel pour la modélisation de l'interaction ions-électrons et la DFPT pour le calcul des propriétés dynamiques et vibrationnelles des réseaux.

Dans notre calcul, on a utilisé l'approximation de la densité locale LDA avec la forme de Ceperley-Alder [4] pour l'énergie d'échange et de corrélation du gaz électronique homogène comme ajustée par Perdew-Zunger [5] pour les trois composés (ZnS, ZnSe et ZnTe). Seulement les électrons extérieurs de chaque atome ont été explicitement considérés dans le calcul, et l'effet des électrons intérieurs et du noyau (le noyau gelé) a été décrit dans un arrangement pseudopotentiel. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux ioniques a été représentée avec des pseudopotentiels à normes conservées très transférables de Troullier-Martins [6, 7] pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe. Notons que nous avons utilisé les pseudo-potentiels disponibles au site Web d'Abinit sans aucune modification. Pour un calcul ab initio dans le cas d'une méthode ondes planes + pseudopotentiels (PP-PW) (utilisée dans cette étude). Alors, il y a trois ajustements à effectuer :

- Un choix sur l'énergie de coupure (cutoff energy)  $E_{cut}$  pour assurer la convergence de l'énergie totale  $E_T$  et fixer la taille de la base d'ondes planes utilisées dans le calcul.
- Un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux et

bien placés.

- Un nombre suffisant de bandes électroniques.

Le nombre de points  $k$  et la valeur de l'énergie de coupure  $E_C$  sont déduits par des tests de convergence sur l'énergie totale. L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points- $k$  spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst et Pack [115] où les points  $k$  spéciaux utilisés et les énergies des coupures utilisées pour les trois composés sont:

- pour la phase wurtzite
  - $nkpt = 8 \times 8 \times 6$  pour ZnS, ZnSe et  $12 \times 12 \times 10$  pour ZnTe
  - $E_{cut} = 80$  hartree pour ZnS, ZnSe et  $70$  hartree pour ZnTe
- pour la phase zinc-blende et rocksalt
  - $nkpt = 4 \times 4 \times 4$  pour ZnS, ZnSe et  $6 \times 6 \times 6$  pour ZnTe
  - $E_{cut} = 70$  hartree pour les trois composés

Notre étude a été portée sur la recherche des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés (ZnX : X=S, Se, Te). Toutes les propriétés physiques sont en effet corrélées de manière directe aux propriétés électroniques, et ces dernières sont liées directement aux propriétés structurales.

### III.3 Propriétés structurales des composés du ZnX (X = S, Se et Te)

La détermination des propriétés structurales est le premier pas important qui précède l'obtention par calcul des propriétés physiques d'un matériau donné à partir de sa structure microscopique. Actuellement, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant certaines approximations telles que celles de la densité locale (LDA).

#### III.3.1 Propriétés structurales des composés à pression nulle.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales (le paramètre du réseau  $a$  et  $c$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compressibilité  $\beta_0$  (Bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression ( $\beta'_0$ )) au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau et on ajuste la courbe de l'énergie totale en fonction de Volume  $V$  à l'équation d'état de Murnaghan, cette équation a la forme suivante [8] :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{\beta_0 V}{\beta'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{\beta'_0}}{\beta'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{\beta_0 V_0}{\beta'_0 - 1} \dots \dots \dots \text{III-1}$$

Où  $E(V)$  représente l'énergie de l'état fondamental en fonction du volume de la maille élémentaire  $V$ ,  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire à une pression nulle.

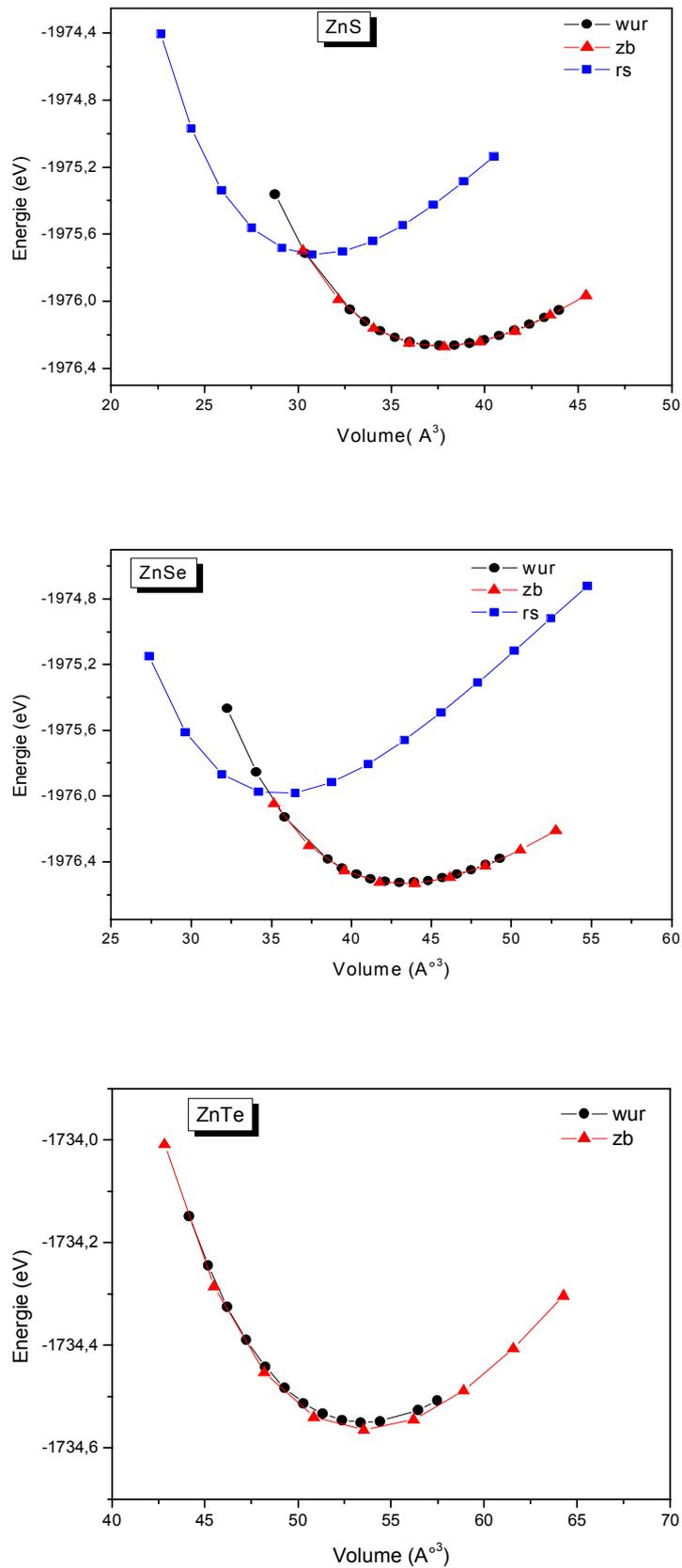
La constante du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$ , le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. La valeur de  $\beta$  est liée à la courbure de la fonction  $E(V)$  :

$$\beta = -\frac{VdP}{dV} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots \text{III-2}$$

$\beta'_0$  est la dérivée de  $\beta_0$  par rapport à la pression (P) et  $E_0$  est l'énergie d'équilibre.

Le calcul de l'énergie totale est obtenu à partir d'un calcul d'optimisation de l'équation de Murnaghan à fin d'atteindre le paramètre de maille, le module de compression et sa première dérivée par rapport à la pression. La figure III.1 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue dans les trois phases structurales (rocksalt, zinc-blande et wurtzite) étudiées pour ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement dans l'approximation LDA.

Nous reportons aux tableaux III.1, 2, 3 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression. Dans ce même tableau, une comparaison sera faite entre nos propres résultats et ceux de l'expérience et les calculs théoriques précédents pour que nous puissions évaluer la qualité des résultats obtenus.



**Figure III.1** Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les différentes phases (rocksalt, wurtzite et zinc-blende) pour les composés ZnS, ZnSe et ZnTe.

Dans la figure III.1, nous avons présenté les courbes d'énergie totale en fonction de volume. Pour les trois composés ZnX (X: S, Se, Te) cristallisant dans les trois phases citées précédemment. Les résultats obtenus montrent que la structure la plus stable est celle de zinc blende parce qu'elle représente une énergie minimale à l'équilibre par rapport les deux autres phases.

A partir de la figure III.1, nous constatons que les structures wurtzite et zinc-blende des ZnX (X: S, Se, Te) ont à peu près la même énergie d'équilibre alors, les trois composés possèdent les deux phases stables à température ambiante.

D'après les tableaux III.1, 2, 3 nous remarquons que :

#### **a/ Sulfure de Zinc ZnS**

Pour la phase rocksalt, le résultat obtenu pour la constante de réseau est en bon accord avec la valeur expérimentale [14] avec une erreur relative de 1.42 %. Nous remarquons que notre résultat de  $\beta_0$  est beaucoup plus proche de celui de l'expérience avec un ordre de 0.64 % que ceux rapportés dans les références [15, 16, 17], pour  $\beta'_0$ , notre résultat est plus proche de celui de la référence [18] avec une erreur relative de 1.67 % que la valeur expérimentale (9%) de la référence [14].

Dans la phase wurtzite, la valeur de notre constante de réseau pour le ZnS calculée à partir de LDA est avec un excellent accord avec la valeur expérimentale rapportée dans la référence [9] (avec un ordre de 1.46 %) . La valeur de  $c/a$  (1.642) est très proche de celle du cas idéal (1.633) et la valeur expérimentale (1.636). Notre résultat de LDA concernant  $\beta_0$  et  $\beta'_0$  est plus grand que celui de l'expérience [11] et les valeurs théoriques rapportées dans les références [10, 11]. La valeur de  $u$  (0.374) est très proche de celle du cas idéal et de celui de l'expérience (0.375).

Le paramètre du réseau obtenu dans la phase zinc-blende est en bon accord avec la valeur expérimentale [19] avec une erreur relative de 1.69 %. Les résultats pour les modules de compressions et leurs premières dérivées sont beaucoup plus proches aux valeurs théoriques obtenues dans les références [20, 21] par rapport à la valeur expérimentale.

phase	a (Å°)	c/a	U	$\beta_0$ (GPa)	$\beta'_0$	E(eV)	Référence
<b>Wur</b>	3.755	1.642	0.3742	84.99	4.67	-1976.265	Nos cal.
	3.811 <sup>a</sup>	1.636 <sup>a</sup>	0.375 <sup>a</sup>	75.8 <sup>c</sup>	4.41 <sup>c</sup>	-	Exp
	3.852 <sup>b</sup>	1.639 <sup>b</sup>	0.375 <sup>b</sup>	68.519 <sup>b</sup>	4.135 <sup>b</sup>	-	Théo
	3.840 <sup>c</sup>	1.632 <sup>c</sup>	0.375 <sup>c</sup>	68.96 <sup>c</sup>	4.39 <sup>c</sup>		
	3.777 <sup>d</sup>	1.638 <sup>d</sup>	0.375 <sup>d</sup>				
	3.982 <sup>e</sup>		0.377 <sup>e</sup>				
<b>Rs</b>	4.988	-	-	102.93	4.362	-1975.720	Nos cal.
	5.06 <sup>f</sup>			103.6 <sup>f</sup>	4.0 <sup>f</sup>	-	Exp
	5.107 <sup>j</sup>			85.107 <sup>j</sup>	4.510 <sup>j</sup>	-	Théo
	5.07 <sup>h</sup>			89.54 <sup>h</sup>	4.58 <sup>h</sup>		
	5.21 <sup>i</sup>			83.1 <sup>i</sup>	4.29 <sup>g</sup>		
	5.086 <sup>g</sup>			95.89 <sup>g</sup>			
<b>Zb</b>	5.32	-	-	84.41	4.421	-1976.270	Nos cal.
	5.41 <sup>k</sup>			76.9 <sup>k</sup>	3.6 <sup>o</sup>	-	Exp
	5.311 <sup>l</sup>			87.835 <sup>l</sup>	4.455 <sup>l</sup>	-	Théo
	5.29 <sup>m</sup>			85.70 <sup>m</sup>	4.77 <sup>o</sup>		
	5.44 <sup>m</sup>			68.22 <sup>m</sup>	3.5 <sup>p</sup>		
	5.45 <sup>n</sup>			75.6 <sup>n</sup>			

a réf. 9, b réf. 10, c réf. 11, d réf. 12, e réf. 13, f réf. 14, j réf. 15, h réf. 16, i réf. 17, g réf. 18, k réf. 19, l réf. 20, m réf. 21, n réf. 22, o réf. 23, p réf. 24.

**Tableau III.1.** constante de réseau a, le paramètre structural c/a, le paramètre interne u, le module de compression  $\beta_0$ , et sa dérivée par rapport à la pression  $\beta'_0$  et l'énergie d'équilibre pour le composé ZnS.

#### b/ Séléniure de Zinc ZnSe:

Nos résultats concernant la phase rocksalt sont très proches à ceux atteints dans [31,32]. Pour le paramètre du réseau obtenu, le désaccord est de l'ordre de 0.73% avec celui de la référence [32], pour les modules de compressions et leurs premières dérivées, les désaccords sont de l'ordre de 6.40% et 2.70% respectivement avec ceux de la référence [32].

Dans la phase wurtzite, le résultat du paramètre du réseau est beaucoup plus proche de celui de la valeur expérimentale avec une différence relative de 1.5 %. Pour le module de compressibilité, le désaccord est de l'ordre de 0.27 % avec celui de la référence [21]. Jusqu'ici, à

notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour  $\beta_0$  et  $\beta'_0$  de ZnSe dans la structure wurtzite. D'ailleurs, nos valeurs de  $c/a$  et  $u$  montrent un accord meilleur avec les résultats théoriques rapportés dans les références [21, 26].

Dans le cas de la phase zinc-blende, notre valeur de paramètre de maille est égale à celle trouvée dans la référence [21]. Concernant les modules de compressions et leurs premières dérivées, nos résultats sont très proches aux valeurs obtenues dans les références [21,20] respectivement.

	$a$ (Å)	$c/a$	$U$	$\beta_0$ (GPa)	$\beta'_0$	$E$ (eV)	Référence
<b>Wur</b>	3.93	1.6445	0.3740	70.78	4.73	-1976.5265	Nos cal.
	3.99 <sup>a</sup>	1.659 <sup>a</sup>	-	-	-	-	Exp
	3.66 <sup>b</sup>	1.661 <sup>b</sup>	0.3718 <sup>b</sup>	70.59 <sup>b</sup>	-	-	Théo
	3.77 <sup>b</sup>	1.660 <sup>b</sup>	0.3729 <sup>b</sup>	55.84 <sup>b</sup>			
	3.99 <sup>c</sup>	1.659 <sup>c</sup>	0.371 <sup>d</sup>				
<b>Rs</b>	5.21	-	-	84.91	5.055	-1975.983	Nos cal.
	5.299 <sup>k</sup>			104 <sup>k</sup>	-	-	Exp
	5.268 <sup>l</sup>			88.5 <sup>l</sup>	4.28 <sup>l</sup>	-	Théo
	5.172 <sup>m</sup>			90.72 <sup>m</sup>	4.92 <sup>m</sup>		
	5.426 <sup>m</sup>			74.16 <sup>m</sup>	3.55 <sup>m</sup>		
<b>Zb</b>	5.571			70.05	4.53	-1976.534	Nos cal.
	5.67 <sup>e</sup>			62.5 <sup>h</sup>	3.7 <sup>i</sup>	-	Exp
	5.57 <sup>b</sup>			70.93 <sup>b</sup>	3.8 <sup>g</sup>		Théo
	5.58 <sup>j</sup>			72.49 <sup>j</sup>	4.844 <sup>j</sup>		
	5.73 <sup>b</sup>			56.55 <sup>b</sup>	6.5357 <sup>i</sup>		
	5.747 <sup>f</sup>			69 <sup>f</sup>			

a réf. 25, b réf. 21, c réf. 26, d réf. 27, e réf. 28, f réf. 29, j réf. 20, h réf. 19, i réf. 23, g réf. 24, k réf. 30, l réf. 31, m réf. 32.

**Tableau III.2.** Constante de réseau  $a$ , le paramètre structural  $c/a$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compression  $\beta_0$ , et sa dérivée par rapport à la pression  $\beta'_0$  et l'énergie d'équilibre pour le composé ZnSe.

#### c/ Tellure de Zinc ZnTe

Dans la phase rocksalt, le résultat du paramètre de maille est inférieur à ceux obtenus par les références théoriques [35,36] avec une incertitude relative de 4 %. Cependant, nos résultats de facteur de compressibilité est en surestime avec la référence [35, 36]. Alors, nous

remarquons l'absence de toutes les données expérimentales du ZnTe dans la phase rocksalt.

Pour la phase wurtzite, le résultat du paramètre de maille est inférieur de celui de l'expérience avec une erreur relative de 2.3 %. Le facteur de compressibilité est très proche à la valeur obtenue dans la référence [34] avec un erreur relative de 1.1 %. Les valeurs calculées numériquement de  $u$  et de  $c/a$  obtenues, dans ce travail actuel, pour les structures détendues sont près de leurs valeurs idéales et sont avec un excellent accord avec celles obtenues dans les références [21, 33].

Comme le montre le tableau III.3, pour la phase zinc-blende, les résultats de paramètre de maille et le module de compression sont plus proches aux résultats expérimentaux avec une incertitude relative de 1.67 % pour  $a$  et 2.25 % pour  $\beta_0$ . Notre valeur de paramètre de maille est égale à celle trouvée dans la référence [20].

phase	a (Å)	c/a	U	$\beta_0$ (GPa)	$\beta'_0$	E(eV)	Référence
<b>Wur</b>	4.219	1.646	0.3732	54.688	4.269	-1734.551	Nos cal.
	4.32 <sup>a</sup>	1.643 <sup>a</sup>	-	-	-	-	Exp
	4.38 <sup>b</sup>	1.605 <sup>b</sup>	0.3716 <sup>b</sup>	50.37 <sup>b</sup>	-	-	Théo
	4.45 <sup>b</sup>	1.620 <sup>b</sup>	0.3727 <sup>b</sup>	46.24 <sup>b</sup>	-	-	
	4.366 <sup>c</sup>	1.643 <sup>c</sup>	0.373 <sup>c</sup>	55.3 <sup>d</sup>	-	-	
<b>Rs</b>	5.508	-	-	67.61	4.38	-1946.985	Nos cal.
	-	-	-	-	-	-	Exp
	5.767 <sup>e</sup>	-	-	54.32 <sup>e</sup>	4.81 <sup>e</sup>	-	Théo
	5.749 <sup>f</sup>	-	-	57.00 <sup>f</sup>	5.40 <sup>f</sup>	-	
<b>Zb</b>	5.984	-	-	53.99	4.46	- 1734.564	Nos cal.
	6.089 <sup>j</sup>	-	-	52.8 <sup>j</sup>	5.04 <sup>m</sup>	-	Exp
	5.985 <sup>k</sup>	-	-	54.038 <sup>k</sup>	4.38 <sup>k</sup>	-	Théo
	6.203 <sup>e</sup> , 6.00 <sup>l</sup>	-	-	55.21 <sup>l</sup>	4.60 <sup>l</sup>	-	

a réf. 25, b réf. 21, c réf. 33, d réf. 34, e réf. 35, f réf. 36, j réf. 37, k réf. 20, l réf. 38, m réf. 39.

**Tableau III.3.** Constante de réseau  $a$ , le paramètre structural  $c/a$ , le paramètre interne  $u$ , le module de compression  $\beta_0$ , et sa dérivée par rapport à la pression  $\beta'_0$  et l'énergie d'équilibre pour le composé ZnTe.

D'une façon générale, le paramètre de réseau évolue en augmentant le nombre atomique des éléments S, Se et Te, par contre le facteur de compressibilité diminue et sa dérivée augmente, donc la dureté du matériau diminue aussi.

On remarque que les paramètres de maille obtenus en utilisant la LDA sont inférieurs à ceux obtenus par l'expérience. Ceci est un caractère propre à la LDA, très connu, qui sous-estime le paramètre de maille.

Le module de compression adopte un comportement contraire au paramètre du réseau par rapport aux autres approximations, il est surestimé par l'approximation LDA.

Il est bien connu que le produit de module de compression et le volume de la maille élémentaire, pour les trois composés, objets de cette étude, est constant, nos résultats le confirme, cela suit les tendances générales de cette famille des semi-conducteurs II-IV.

### III.3.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales

Nous nous intéressons à refaire l'étude de l'ensemble des propriétés entamées auparavant sous l'effet d'une pression hydrostatique croissante appliquée. Il est nécessaire d'étudier le comportement des matériaux sous l'effet d'une contrainte externe (généralement la pression) puisque sont en général destinés à des applications technologiques. Pour cette raison, nous avons utilisé la pression comme contrainte externe dont il est, autrement, à notre disposition. L'application de la pression hydrostatique est liée généralement aux changements des distances inter-atomiques. Ces changements conduisent à une variation dans les distributions de charge électronique des liaisons covalentes, et par conséquent agissent sur tous les paramètres physiques importants tel que le gap d'énergie.

nous appliquons une pression hydrostatique croissante et variante entre 0 et 24 GPa sur les trois matériaux qui possèdent les deux phases cubique et hexagonal, ensuite nous essayons de relever et d'interpréter les changements effectués à leurs propriétés.

#### III.3.2.1 Paramètres de maille et volumes

Sous l'effet d'une pression, la constante du réseau est décrite par l'équation d'état de Murnaghan [40]:

$$P = \frac{\beta_0}{\beta'_0} \left[ \left( \frac{a_0}{a(P)} \right)^{3\beta'_0} - 1 \right] \dots \dots \dots \text{III-3}$$

$\beta_0$  est le module de compression,  $\beta'_0$  est la dérivée du module de compression.

Dans le présent travail, les valeurs obtenues de  $u$  et  $c/a$  pour les wurtzite  $ZnX$  ( $X=S, Se, Te$ ) sont en excellent accord avec les données expérimentales et sont proches de leurs valeurs idéales

de 3/8 pour  $u$  et 1.633 pour  $c/a$ . La dépendance de la pression de  $u$  et  $c/a$  est tracée sur la Figure III.2.

Notons que lorsque la pression augmente  $c/a$  augmente ainsi, alors que  $u$  diminue. En fait, en raison de l'anisotropie, la structure wurtzite est plus compressible dans la direction  $a$  que dans la direction  $c$ . Le fit des courbes des paramètres de maille ( $c/a$  et  $u$ ) suivent un polynôme d'ordre 2 de la forme:

$$(c/a), (u) = A + \alpha.P + \beta P^2$$

Donne les résultats suivants :

$$\left(\frac{c}{a}\right)_{ZnS} = 1.642 + 7.60.10^{-4}P + 9.35.10^{-6}P^2$$

$$\left(\frac{c}{a}\right)_{ZnSe} = 1.644 + 8.09.10^{-4}P + 9.89.10^{-6}P^2$$

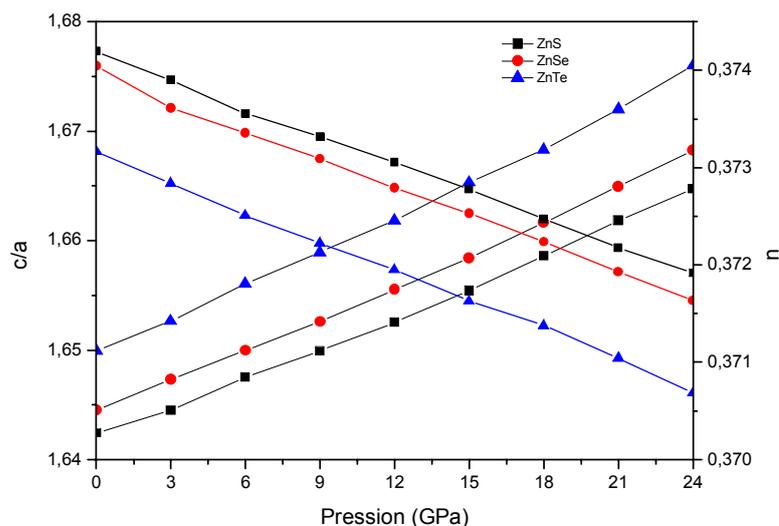
$$\left(\frac{c}{a}\right)_{ZnTe} = 1.650 + 9.19.10^{-4}P + 6.42.10^{-6}P^2$$

$$(u)_{ZnS} = 0.374 - 9.57.10^{-5}P - 1.09.10^{-7}P^2$$

$$(u)_{ZnSe} = 0.374 - 1.02.10^{-4}P - 4.63.10^{-8}P^2$$

$$(u)_{ZnTe} = 0.373 - 9.91.10^{-5}P - 7.75.10^{-8}P^2$$

Les petites valeurs de termes quadratiques indiquent un comportement linéaire de  $c/a$  et  $u$  par rapport à la pression.



**Figure III.2** La variation des paramètres de maille ( $c/a$  et  $u$ ) en fonction de la pression.

La variation des paramètres relatifs de maille ( $a/a_0$ ) et ( $c/c_0$ ) est tracée en fonction de la pression appliquée (0-24GPa) (figure III.3), nous remarquons que les trois matériaux dans la phase wurtzite sont plus résistants à la déformation selon la direction  $c$  que la direction  $a$ . La direction  $a$  des trois composés présente la direction la moins résistante à la déformation. D'autre part, la comparaison des résultats de la variation relative des paramètres de maille  $a$  et  $c$  des trois composés entre eux confirme que la direction  $c$  du matériau ZnS est plus résistante que la même direction du matériau ZnSe puis ZnTe. En outre, la direction  $a$  présente plus de résistance à la déformation au sein du composé ZnS par rapport à ZnSe et ZnTe pour les trois phases.

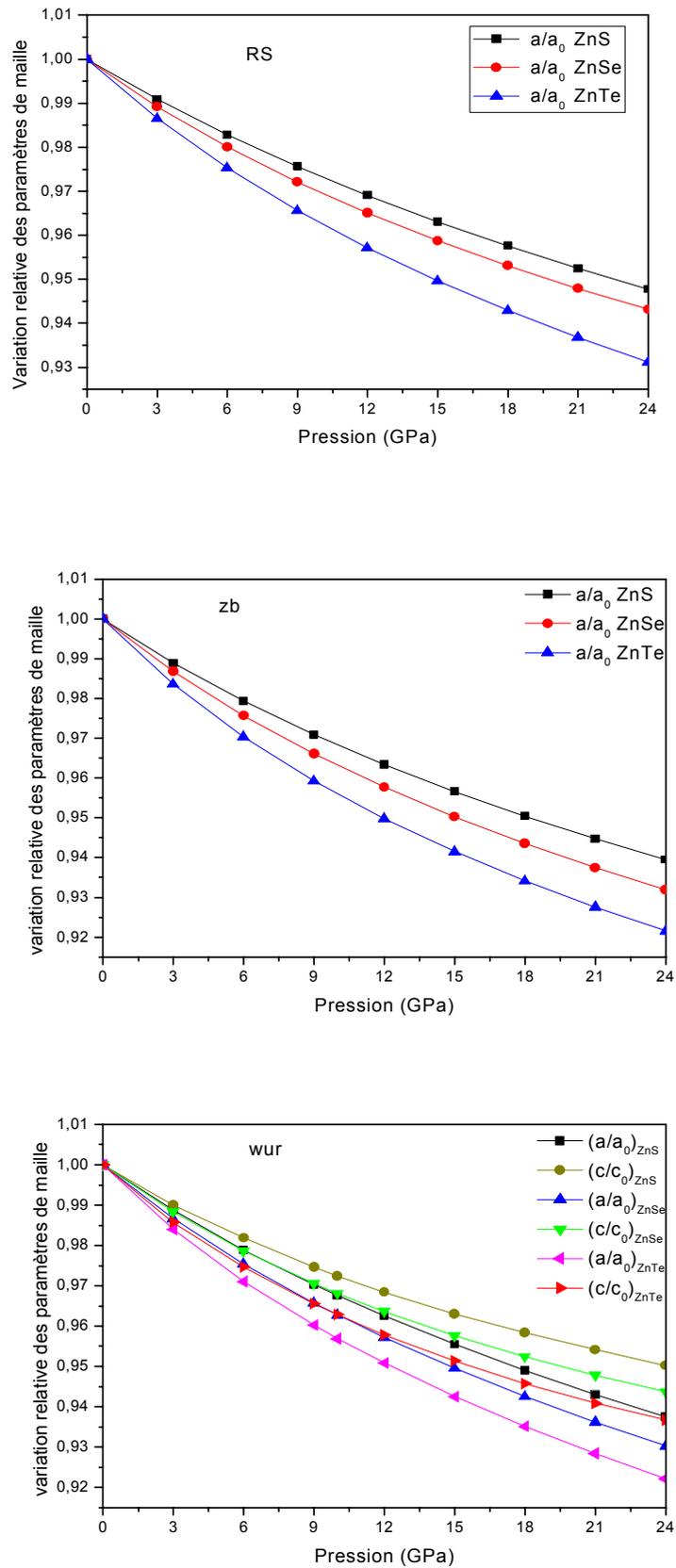
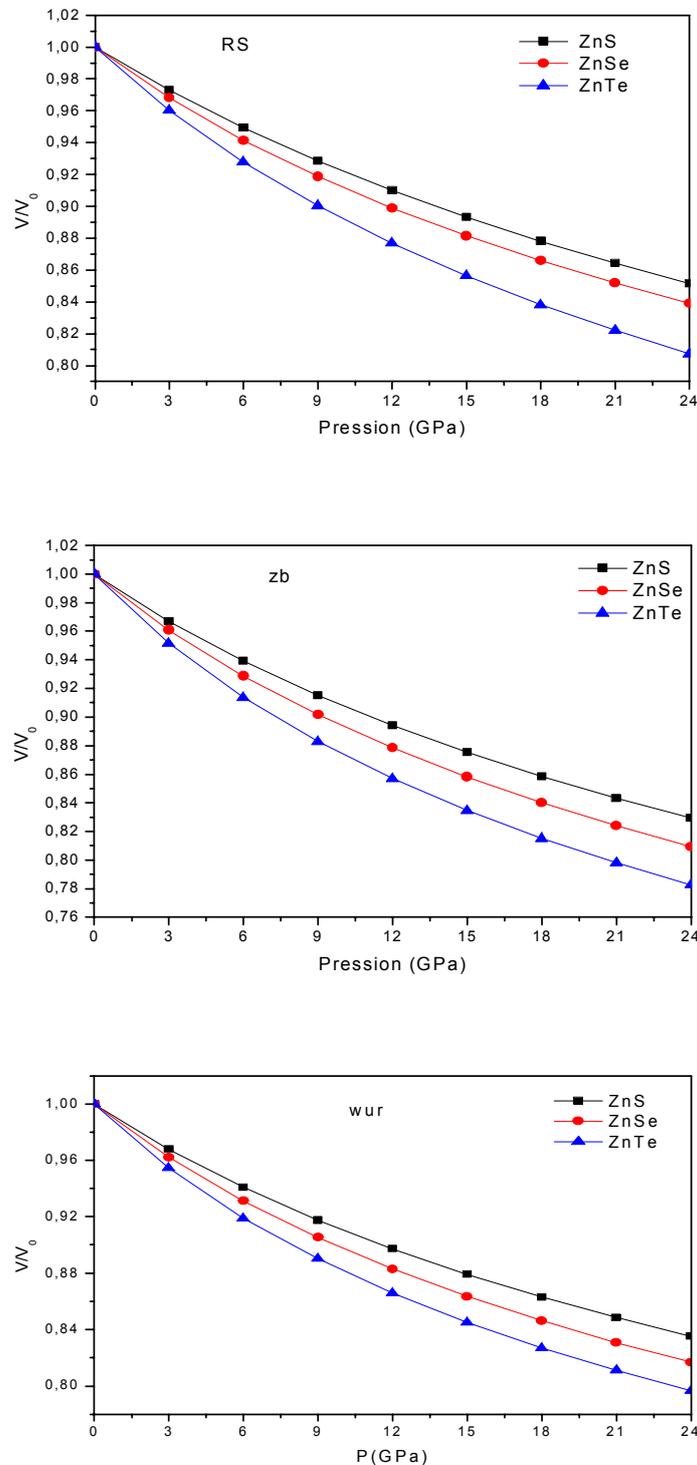


Figure III.3 La variation des paramètres relatifs de maille en fonction de la pression pour les trois phases (rs, zb et wur).

La figure III.4, montre la variation des volumes normalisés  $V/V_0$  des mailles en fonction de la pression des trois matériaux ZnS, ZnSe et ZnTe dans les différentes phases, il paraît que le composant ZnS a plus de résistance à la déformation au compression par rapport à ZnSe et ZnTe pour les trois phases.



**Figure III.4** La variation des volumes normalisés  $V/V_0$  de maille (ZnS, ZnSe et ZnTe) en fonction de la pression pour les trois phases.

### III.3.2.2 Détermination de la pression de transition

Quand nous appliquons une pression hydrostatique à un solide avec une structure cristalline donnée, les arrangements des atomes seront modifiés, par conséquent nous passons d'une phase cristalline à une autre. Le changement de la structure sous l'influence de pression ou ce que nous l'appelons transition de phase ou changement d'états associée à un changement de symétrie provoque une augmentation d'énergie interne qui induit les déplacements des anions et des cations. Il y aura par conséquent des variations de liaisons chimiques, ainsi un changement de la structure des bandes d'énergies [41]. Cette transition est produite lorsqu'une phase devient instable dans des conditions thermodynamiques données. Plusieurs modèles semi empirique y a compris un certain nombre de calculs ont été mise en évidence pour discuter ces changements de structure en fonction de pression [42, 43,44].

La pression de transition ( $P_t$ ) entre la zinc-blende et wurtzite au rocksalt des ZnS, ZnSe et ZnTe a été déterminée en calculant l'énergie libre ( $G$ ) de Gibbs pour la zinc-blende mettre en phase qui est donnée près,  $G = E + PV - TS$ , où  $E$  et  $S$  sont l'énergie interne et l'entropie du système cristallin, est prise égale à l'enthalpie  $H = E + PV$  puisque nos calculs ont été effectués à température nulle  $T = 0 \text{ K}^\circ$ . D'autre part,  $G$ ,  $H$  et  $E$  peuvent se comporter comme une même grandeur physique à pression nulle (0 GPa) avec certain petit écart qui due à la déviation du tenseur transformé des contraintes de la valeur initiale fixée à zéro. Et à pression zéro, la phase la plus probable à exister est celle qui possède la plus basse énergie  $E$  ou  $H$ . Autrement, le comportement de l'enthalpie  $H$  en fonction de la pression pour une transition du premier ordre nous permet de déterminer la pression de transition de phase s'il y a lieu [45,46].

Dans le cas où la ou les transitions de phases auront lieu, la pression de transition de la structure stable est obtenue à l'intersection entre les courbes d'enthalpie correspondantes, c'est-à-dire que:

$$H_1(P_t) = H_2(P_t)$$

$$E_1 + P_t V_1 = E_2 + P_t V_2$$

La pression à laquelle la transition structurale se produit telle que :

$$P_t (I/II) = - \frac{E_{II} - E_I}{V_{II} - V_I}$$

Les valeurs de la pression de transition ( $P_t$ ) pour les trois éléments étudiés des phases zinc-blende et wurtzite à la phase de rocksalt aussi bien que les changements de volume relatifs  $\Delta V/V_0$ , sont énumérés dans le tableau III. 4, en outre montrés pour la comparaison de nos résultats avec les données théoriques disponibles.

**a/ ZnS**

Selon notre calcul de LDA, la phase de zinc-blende du ZnS se transforme en rocksalt à la pression de 13.32 GPa avec un changement de volume relatif de 17.56%. Notre valeur de LDA concernant la pression de transition ( $P_t$ ) est plus petite en ce qui concerne la valeur mesurée expérimentalement [48, 49] et est plus près de celle rapportée dans les références [50, 51].

La pression de transition pour ZnS de la phase de wurtzite à la phase de rocksalt s'avère se produire à  $P_t = 13.22$  GPa avec  $\Delta V/V_0 = 17.55\%$ . Notre résultat de pression de transition  $P_t$  est comparable au résultat expérimental de 12 à 17 GPa [47] et du résultat théorique de 14 GPa [50]. La réduction de volume dans les deux cas de transition : de wurtzite  $\rightarrow$  Rocksalt et de zinc-blende  $\rightarrow$  Rocksalt sont prévus pour être d'environ 17.5%, sont conformes bien avec les valeurs expérimentales rapportées dans les références [48, 55], et sont plus grands que ceux rapportés dans la référence [50].

**b/ ZnSe:**

La transition du zinc-blende au rocksalt pour ZnSe se produit à pression de 11.24 GPa avec un changement de volume relatif de 18.15%. Notre valeur de  $P_t$  est en bon accord avec la valeur expérimentale rapportée dans la référence [56], tandis que elle est légèrement plus petite en ce qui concerne la valeur rapportée dans la référence [54]. Pour  $\Delta V/V_0$  aucunes données expérimentales et théoriques n'ont été rapportées jusqu'ici.

La pression de transition pour ZnSe de la phase wurtzite à la phase de rocksalt s'avère être  $P_t = 11.10$  GPa avec  $\Delta V/V_0 = 18.16\%$ . Nos résultats dans les deux approches sont de nouveau très semblables. Jusqu'ici, au meilleur de notre connaissance, aucunes données expérimentales ont été rapportées pour la  $P_t$  et le  $\Delta V/V_0$  concernant la transition du wurtzite à la phase rocksalt pour ZnSe.

**c/ ZnTe:**

En général, les tellurures à l'exception de ZnTe qui n'a pas de phase de NaCl; l'absence de transition de phase dans la gamme de pression utilisée, indique la non cristallisation de ce composé dans la structure NaCl, cela est en accord avec la référence [54] dans laquelle la transition de phase n'est pas observée expérimentalement.

D'autres résultats des études expérimentaux et théoriques de la phase de transition de ZnTe [132, 101] ont confirmé l'existence de trois phases de transitions (zinc blende  $\rightarrow$  cinnabare  $\rightarrow$  Cmcm). Bien que la structure NaCl n'est pas stable pour ZnTe à la température ambiante à une pression quelconque, il a été signalé comme étant stable à haute température (Shimomura et al., 1997) [tel que cité par Nelmes et McMahon (1998)].

Phase de transition	$P_t$ (GPa)	$\Delta V/V_0$ (%)	Autre calcul
<b>ZnS</b>			
<b>Zb</b> $\longrightarrow$ rs	13.32	17.56	Nos cal.
	14.7 <sup>a</sup> , 15.7 <sup>b</sup> , 18.1 <sup>c</sup>	15.7 à 17% <sup>b,k</sup>	Exp
	12 <sup>d</sup> , 15 <sup>e</sup> , 18.50 <sup>f</sup> , 16.1 <sup>j</sup> , 15.5 <sup>h</sup> , 11.87 <sup>m</sup>	14.2 <sup>d</sup> , 14.4 <sup>b</sup> , 16.2 <sup>m</sup>	Théo
<b>Wur</b> $\longrightarrow$ rs	13.22	17.55	Nos cal.
	12 à 17 <sup>a</sup>	15.7 à 17% <sup>b,k</sup>	Exp
	14 <sup>d</sup>	14.2 <sup>d</sup> , 14.4 <sup>b</sup>	Théo
<b>ZnSe</b>			
<b>Zb</b> $\longrightarrow$ rs	11.24	18.15	Nos cal.
	11.8 <sup>l</sup>	-	Exp
	13.5 <sup>h</sup>	-	Théo
<b>wur</b> $\longrightarrow$ rs	11.10	18.16	Nos cal.
	-	-	Exp
	-	-	Théo

a réf. 47, b réf. 48, c réf. 49, d réf. 50, e réf. 51, f réf. 52, j réf. 53, h réf. 54, k réf. 55, l réf. 56, m réf. 57

**Tableau III.4** Pressions de transitions et les changements de volumes relatifs, du wurtzite au rocksalt, et du zinc-blende au rocksalt

### III.4 Propriétés électroniques du ZnX (X = S, Se et Te)

Les semi-conducteurs II-IV et plus particulièrement les ZnS, ZnSe et ZnTe ont suscité une attention particulière des théoriciens à cause de leur haut intérêt technologique. Les composés ZnS, ZnSe, ZnTe sont des semi-conducteurs à gap direct. La bande de valence est constituée principalement des orbitales nsnp de l'anion (n= 3, 4, 5 pour S, Se, Te) et le cation Zn (4S et 3d). Les calculs des structures de bandes par ABINIT [58] sont effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans le Cadre de la densité locale (LDA) combinée à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW). Dans cette partie, nous avons utilisé les mêmes énergies de coupure et les mêmes grilles de points spéciaux mentionnés dans la partie précédente.

Dans le but d'explorer la structure électronique et le caractère des liaisons atomiques de ZnS, ZnSe et ZnTe, nous avons calculé, à pression nulle ainsi que sous l'effet de la pression, leurs structures de bandes électroniques, leurs densités d'états électroniques totales (TDOS) et leurs partielles (PDOS), ainsi que les distributions de charges électroniques de valence en utilisant la méthode LDA.

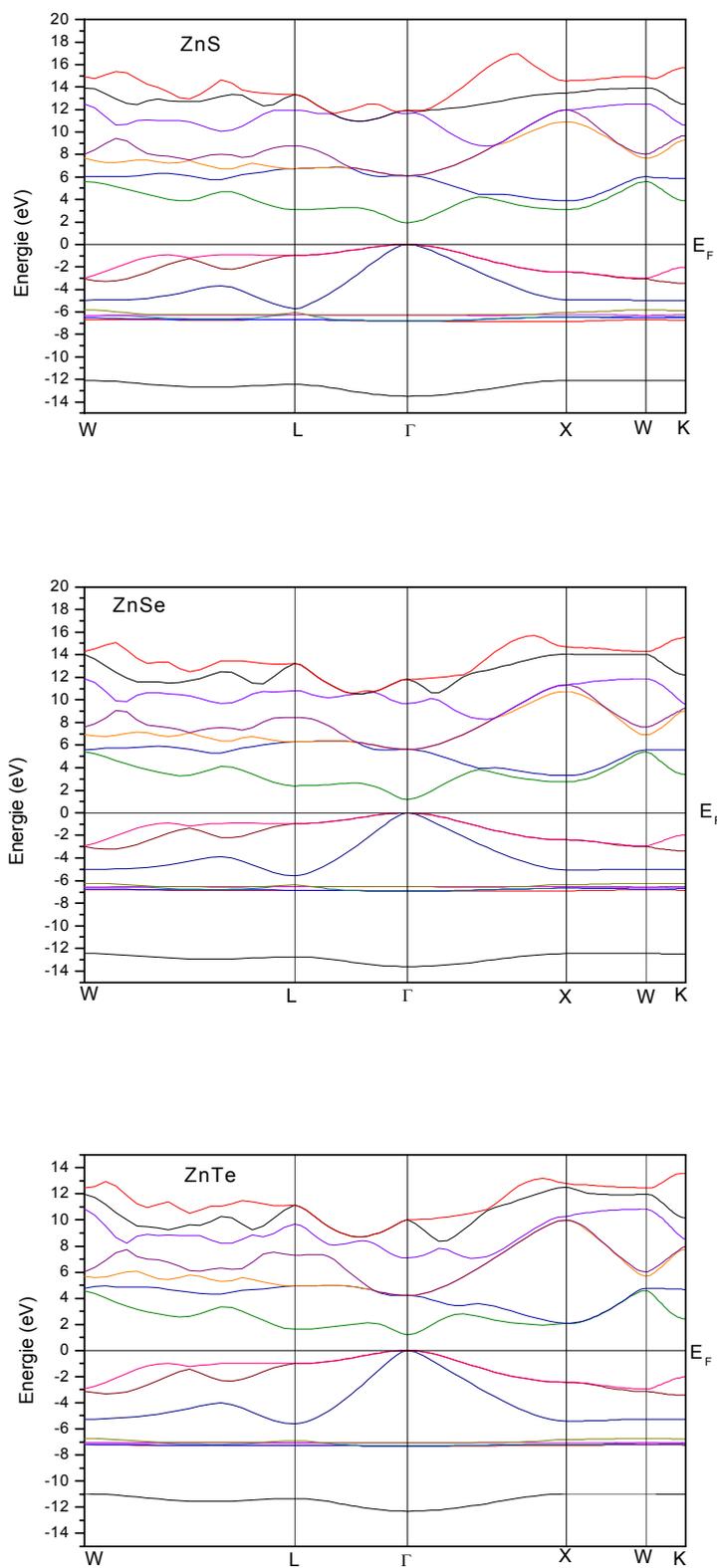
#### III.4.1 Structures de bandes

##### III.4.1.1 Etude de la structure de bandes des composés binaires à la pression nulle

Les figures III.5, III.6 et III.7 représentent les structures des bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure wurtzite, zinc-blende et rocksalt pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs.

##### a/ La structure zinc-blende

Les structures de bandes illustrées dans la figure III.5, ont permis de calculer et regrouper les valeurs des gaps directs et indirects dans les tableaux III.5. La forme des courbes est la même pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe, nous trouvons que le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie ( $\Gamma$ ), donc ces trois composés sont des semi-conducteurs à gap direct. Notons que les bandes de conduction sont plus dispersées que celles des valences, car elles sont plus délocalisées.



**Figure III.5** Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase zinc-blende.

La comparaison des séparations des bandes d'énergie, directe (fondamentale)  $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ , et indirectes  $\Gamma^v \rightarrow X^c$ ,  $\Gamma^v \rightarrow L^c$ , calculées théoriquement par autres auteurs et expérimentalement sont démontrées dans le Tableau III.5. Les valeurs de gap fondamental obtenues sont  $E_G = 1.93, 1.18, 1.19$  eV pour ZnX (X = S, Se, Te) inférieures aux valeurs expérimentales  $E_G = 3.82, 2.87, 2.38$  eV. Nous remarquons une grande différence entre les valeurs calculées et aux résultats expérimentaux dû à l'utilisation de l'approximation LDA. Cette approximation sous-estime les gaps d'énergie puisqu'elle ne tient pas compte des énergies d'excitation des quasis particules et cela est dû principalement à la simplicité de ces approches (la LDA qui est obtenue à partir d'un gaz uniforme d'électrons).

Nous observons un bon accord entre nos résultats et ceux de la référence [23], qui ont utilisé la méthode approximation FPLAPW+ LDA avec des incertitudes relatives de 4%,12.5% et 7.4% pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement. Nous remarquons encore un bon accord entre nos résultats de ZnTe et ceux de la référence [62], qui a utilisé la même méthode.

La largeur de la bande de valence (WBV) pour la structure wurtzite est légèrement supérieure à celle du zinc-blende pour les trois composés, est en accord avec les résultats des simulations citées dans le tableau III.5. Le composé ZnSe a la plus large bande de valence, par conséquent ce matériau a un comportement moins ionique que les autres composés.

Matériaux	$\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$	$\Gamma^v \rightarrow X^c$	$\Gamma^v \rightarrow L^c$	WBV	
<b>ZnS</b>	1.93	3.10	3.09	13.49	Nos cal.
	3.82 <sup>a</sup>	-	-	-	Exp
	1.855 <sup>b</sup> , 2.37 <sup>c</sup>	3.223 <sup>b</sup>	3.079 <sup>b</sup>	13.19 <sup>b</sup> , 13.41 <sup>i</sup>	Théo
<b>ZnSe</b>	1.18	2.747	2.393	13.60	Nos cal.
	2.87 <sup>a</sup>	-	-	-	Exp
	1.048 <sup>b</sup> , 1.79 <sup>c</sup>	2.792 <sup>b</sup>	2.352 <sup>b</sup>	13.41 <sup>b</sup> , 13.64 <sup>i</sup>	Théo
<b>ZnTe</b>	1.19	2.05	1.616	12.31	Nos cal.
	2.38 <sup>j</sup>	3.30 <sup>j</sup> , 3.05 <sup>h</sup>	-	-	Exp
	1.108 <sup>b</sup> , 1.16 <sup>e</sup>	2.161 <sup>b</sup> , 2.11 <sup>e</sup>	1.651 <sup>b</sup> , 1.65 <sup>e</sup>	12.47 <sup>b</sup> , 12.25 <sup>i</sup>	Théo

a réf. 59, b réf. 23, c réf. 60, d réf. 61, e réf. 62, j réf. 63, h réf. 64, i réf.65.

**Tableau III.5** L'énergie de gap direct ( $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ ) et indirects  $\Gamma^v \rightarrow X^c$ ,  $\Gamma^v \rightarrow L^c$  pour les composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase zinc-blende.

**b/ La structure wurtzite**

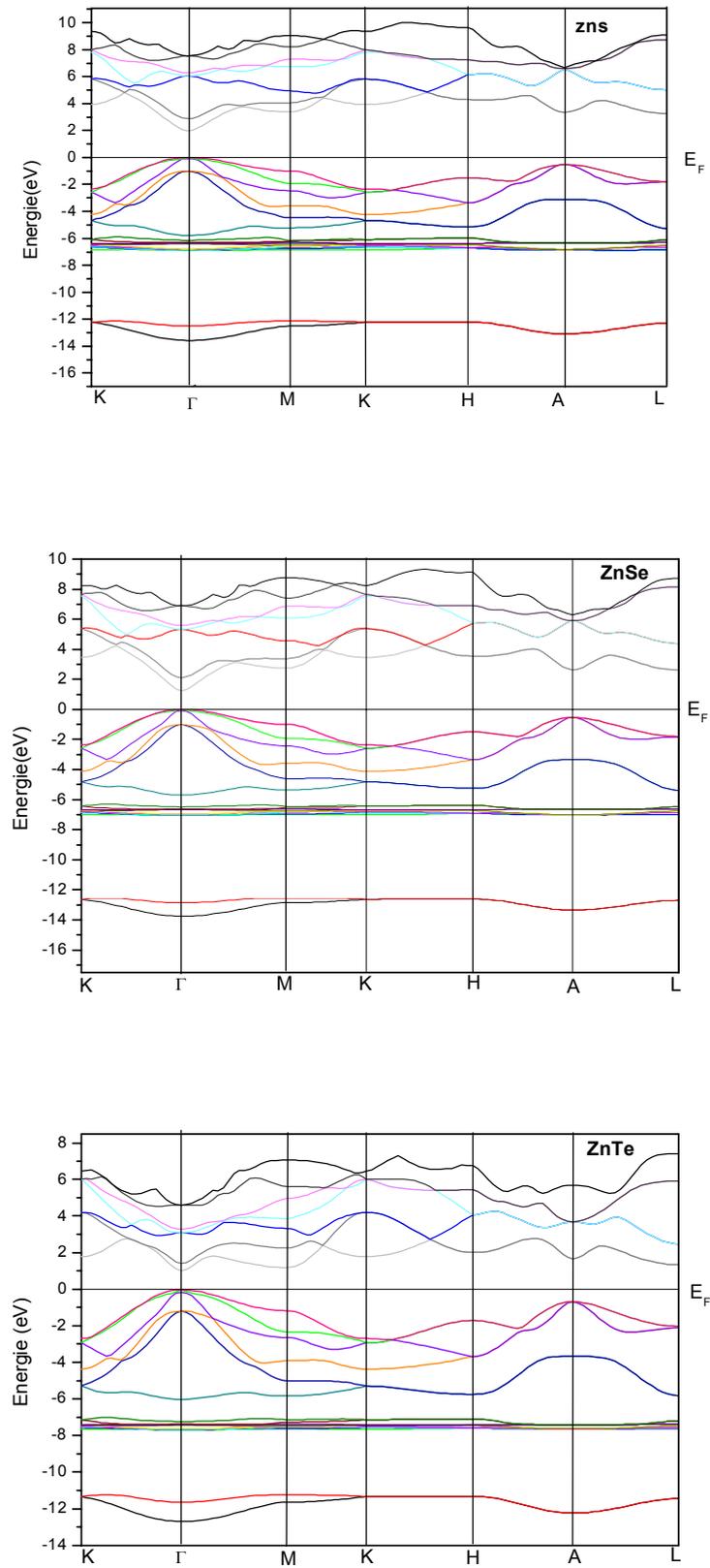
La figure III.6 représente les structures de bande, dans la phase wurtzite, des trois composés étudiés. Nous constatons que les structures de bandes des composés ZnX sont presque similaires ; dans les trois composés, nous trouvons que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie ( $\Gamma$ ). Nos résultats sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans le tableau (III.6). Nous notons que nos résultats obtenus par LDA sont en désaccord avec ceux de l'expérience, Ces composés possèdent donc un gap direct dans la direction  $\Gamma$ - $\Gamma$ . Les gaps énergétiques directs obtenus sont 1.99, 1.23 et 1.05 eV pour ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement. Nous remarquons toujours que le gap direct et indirect sont sous-estimés par LDA.

Un autre caractère évident est que le gap d'énergie de ZnS est plus grand que celui de ZnSe et celui de ZnTe, ce qui signifie que l'interaction entre Zn et S est plus covalente que celle entre Zn et Se et cette dernière est plus covalente que celle entre Zn et Te.

Matériaux	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	$\Gamma \rightarrow M$	$\Gamma \rightarrow K$	$\Gamma \rightarrow H$	$\Gamma \rightarrow A$	$\Gamma \rightarrow L$	VBW	
<b>ZnS</b>	1.99	3.40	3.9	4.29	3.34	3.27	13.57	Nos cal.
	3.68 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Exp
	1.89 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	13 <sup>c</sup>	Théo
	2.12 <sup>b</sup>							
<b>ZnSe</b>	1.23	2.74	3.44	3.53	2.62	2.61	13.76	Nos cal.
	2.7 <sup>a</sup>						-	Exp
	1.05 <sup>b</sup>						-	Théo
	1.3 <sup>b</sup>							
<b>ZnTe</b>	1.05	1.21	1.81	2.05	1.70	1.37	12.67	Nos cal.
	2.26 <sup>a</sup>							Exp
	1.02 <sup>b</sup>							Théo
	1.27 <sup>b</sup>							

a réf. 66, b réf. 67, c réf. 68.

**Tableau III.6** l'énergie de gap direct ( $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ ) et indirect pour les composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à la pression nulle dans la phase wurtzite.



**Figure III.6** Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase wurtzite.

Les gaps énergétiques fondamentaux de ZnS et ZnSe, sont plus grands dans la phase wurtzite que dans la phase zinc-blende, donc en passant de la structure cubique à la structure wurtzite nous constatons une augmentation du gap fondamental.

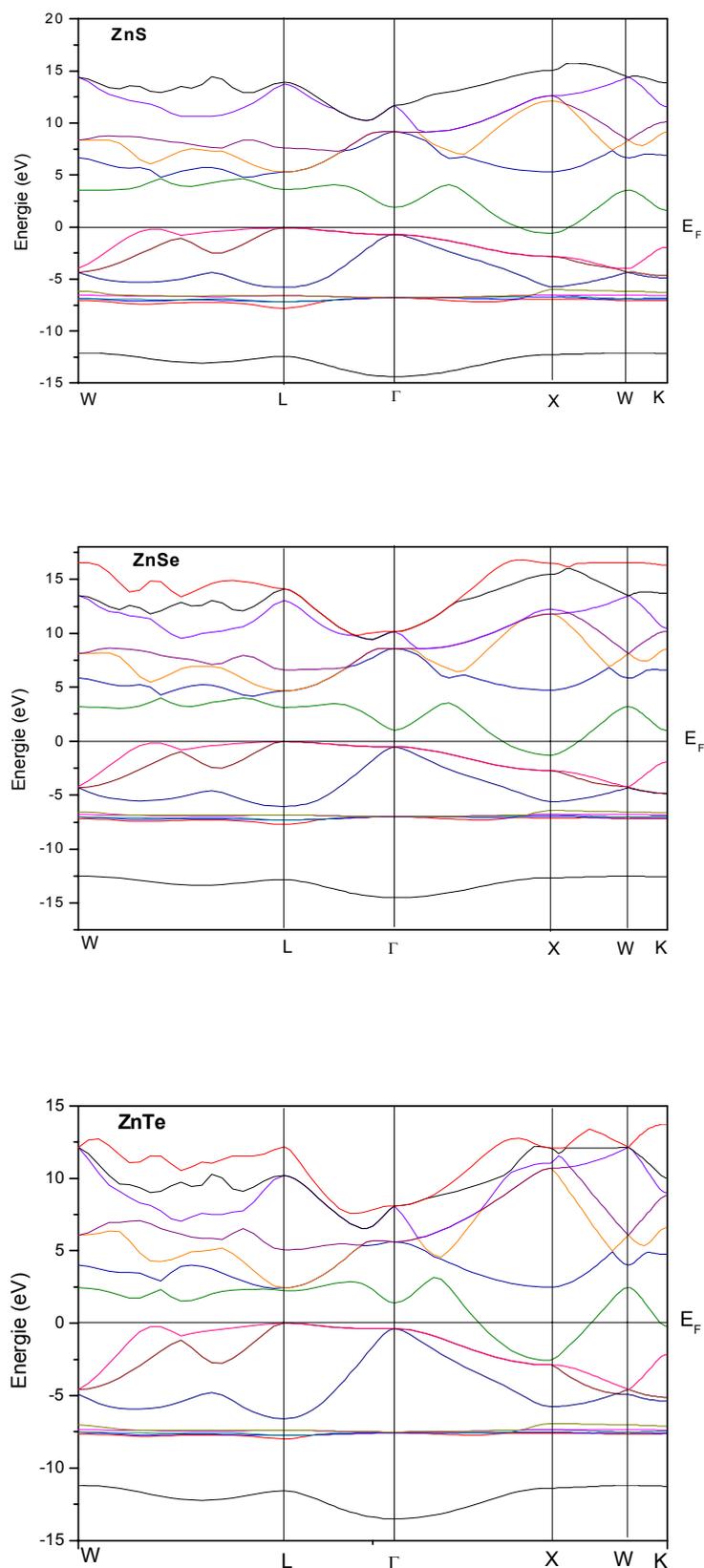
Pour ZnX (X: S, Se, Te), le gap fondamental qui est de 1.99, 1.23 et 1.05 eV, est en accord avec les valeurs 1.89, 1.05 et 1.02 eV de la référence [67] qui a utilisé l'approximation de FPLAPW+LDA, et inférieure à la valeur 2.12, 1.3 et 1.27 eV de la même référence qui a utilisé l'approximation de la FPLAPW+GGA.

Nous pouvons dire que pour les différentes figures, les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans les bandes de conduction sont plus libres donc moins localisés.

### **c/La structure rocksalt**

La figure III.7 présente les structures de bandes des ZnX, dans la phase rocksalt (NaCl), calculées pour des constantes du réseau de l'équilibre, La forme des courbes est approximativement la même pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe.

Le niveau de Fermi  $E_F$ , représenté par la ligne horizontale,  $E = 0$  eV, est situé en au-dessus du minimum de la bande de conduction au voisinage du point X. Les bandes de valence et les bandes de conduction se recouvrent, comme est clairement montré sur la figure III.7. Nous notons que les gaps énergétiques fondamentaux pour zinc-blende et wurtzite sont positifs, par contre pour la structure rocksalt, sont négatifs ( $L^v - X^c = -0,51, -1.27$  et  $-2.56$  eV pour ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement), En conséquence, les trois composés présentent des propriétés métalliques, c.-à-d., ce sont des conducteurs. Nous observons, alors, un accord entre nos résultats de la phase rocksalt et ceux de la référence [62], qui a utilisé la même méthode.



**Figure III.7** Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle dans la phase rocksalt.

### III.4.1.2 Etude de la structure de bandes des composés binaires sous pression

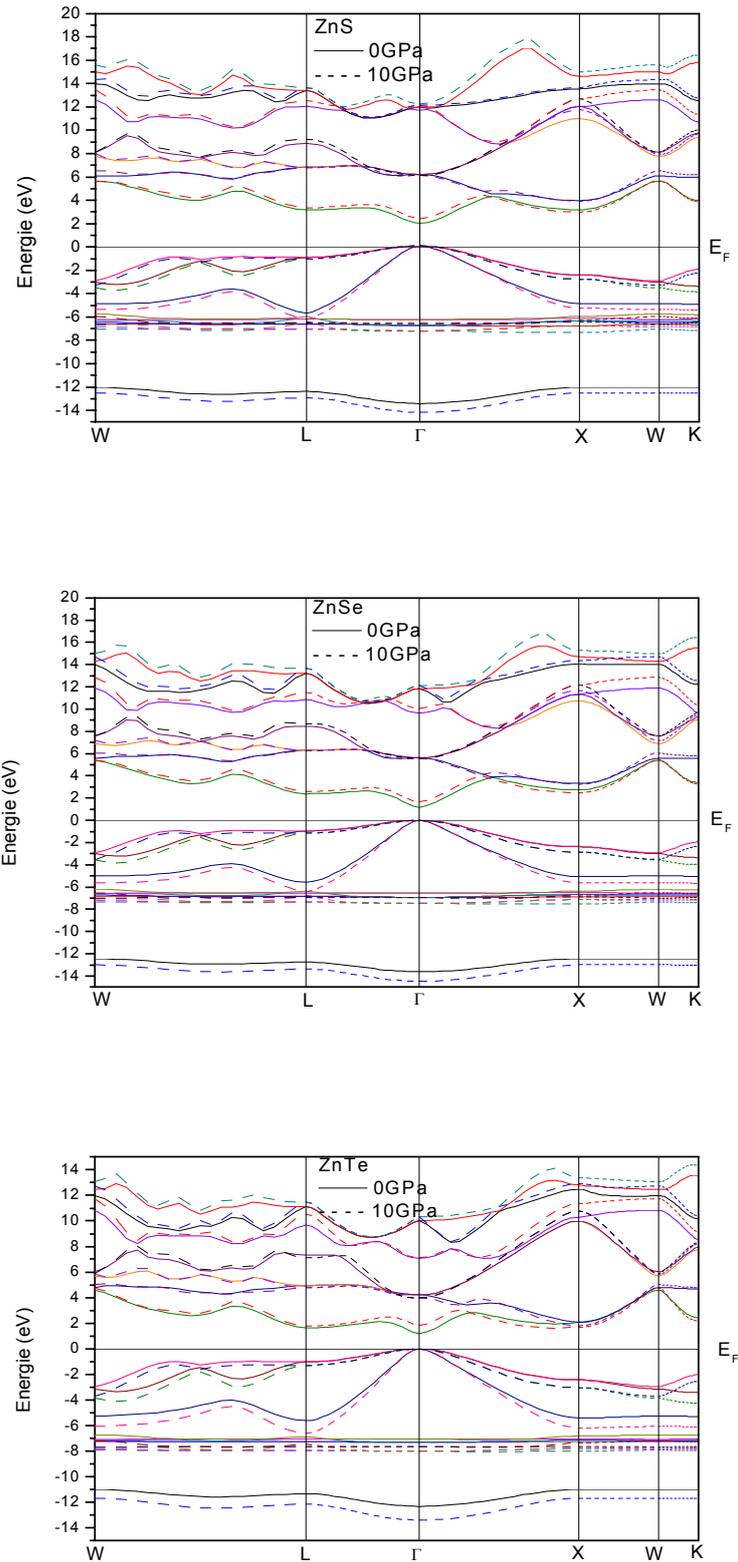
Nous avons étudié, dans cette partie, les propriétés électroniques des composés binaires semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe dans l'intervalle de la pression hydrostatique de 0 à 20 GPa pour la phase zinc-blende, et de 0 à 12 GPa pour la phase wurtzite.

#### a/La structure zinc-blende

Nous allons étudier les effets de pression sur les propriétés électroniques des composés ZnX pour des pressions couvrant tout l'intervalle de stabilité de la structure zinc-blende [0-20 GPa]. Les structures de bande d'énergie électronique calculées  $E(k)$  de ZnX à la pression nulle (lignes solides) et à la pression 10 GPa (lignes interrompues) au long de certaines directions de symétrie sont tracés dans la figure III.8. À la pression 10 GPa, la structure de bande est qualitativement semblable à celle de la pression nulle. Nous remarquons à partir de ces spectres énergétiques, que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction se trouve au niveau du même point de haute symétrie  $\Gamma$ , ce qui signifie que le gap énergétique des deux composés semi-conducteurs ZnS et ZnSe est direct ( $\Gamma^v - \Gamma^c$ ) au-dessous de pression 10 GPa.

Nos calculs de la structure de bandes ont montré que dans la phase zinc-blende du ZnTe, l'énergie du gap  $\Gamma^v - \Gamma^c$  augmente en fonction de la pression tandis que celle du gap  $\Gamma^v - X^c$  diminue. on observe que le minimum de la bande de conduction change du point  $\Gamma$  vers le point X et par conséquent le matériau à l'étude devient un semi-conducteur à gap indirect ( $\Gamma^v - X^c$ ) au-dessous de pression 10 GPa.

Les états bas des valences montrent une dispersion faible et décalent de haut en bas sous pression, suggérant donc une augmentation de toute la largeur de la bande de valence (VBW) avec l'augmentation de la pression, tableau III.7. Les états les plus élevés de conduction sont affectés sous l'effet de pression hydrostatique externe; de ce fait, les propriétés du transport du matériau d'intérêt sont changées sous pression.

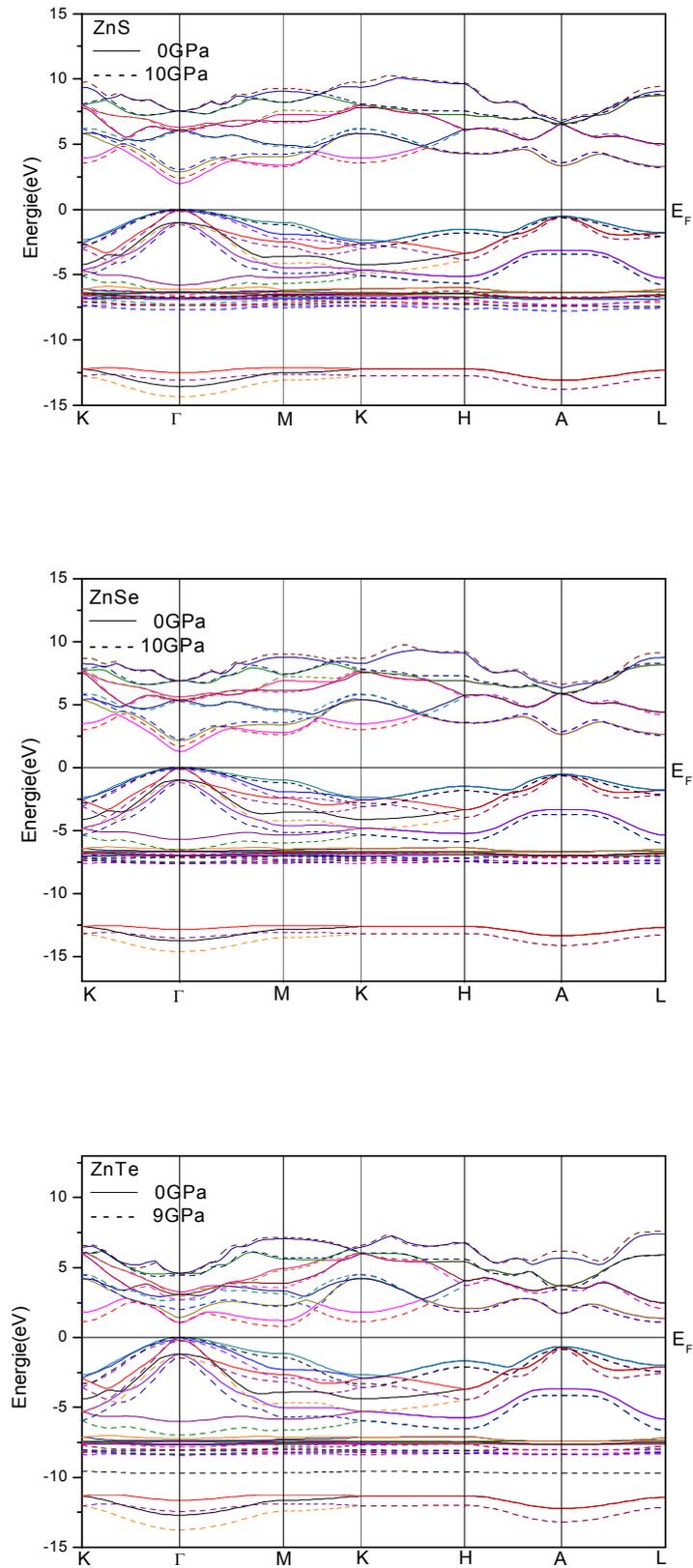


**Figure III.8** Structures de bandes électroniques des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle et sous pression dans la phase zinc-blende.

**b/La structure Wurtzite**

Pour la phase wurtzite, nous avons calculé les structures de bandes électroniques des composés semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe sous des pressions allant de zéro à 12 GPa. On peut conclure que la pression affecte qualitativement et quantitativement sur la structure de bandes électroniques des composés semi-conducteurs. Pour illustrer cet effet, nous avons représenté l'influence de la pression sur la structure de bandes électroniques des composés semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe dans la figure III.9. À la pression 10 GPa, la structure de bande de ZnS et ZnSe est qualitativement semblable à celle de la pression nulle. Cependant, Le gap d'énergie direct  $E_g^F$  (transition :  $\Gamma^v - \Gamma^c$ ), augmente avec l'augmentation de la pression qui est un comportement généralement observé aux semi-conducteurs tétraédriques binaires; mais toujours le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point  $\Gamma$ , donc les deux composés ZnS et ZnSe sont des semi-conducteur à gap direct.

Par contre, pour ZnTe, le minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$  est décalé vers le haut, alors que le minimum de la bande de conduction au point M abaisse relativement au maximum de la bande de valence. Ceci fait diriger la plus basse bande de conduction au point de haute symétrie M et par conséquent le matériau ZnTe devient un semi-conducteur à gap indirect ( $\Gamma^v - M^c$ ) à la pression d'étude 9 GPa.



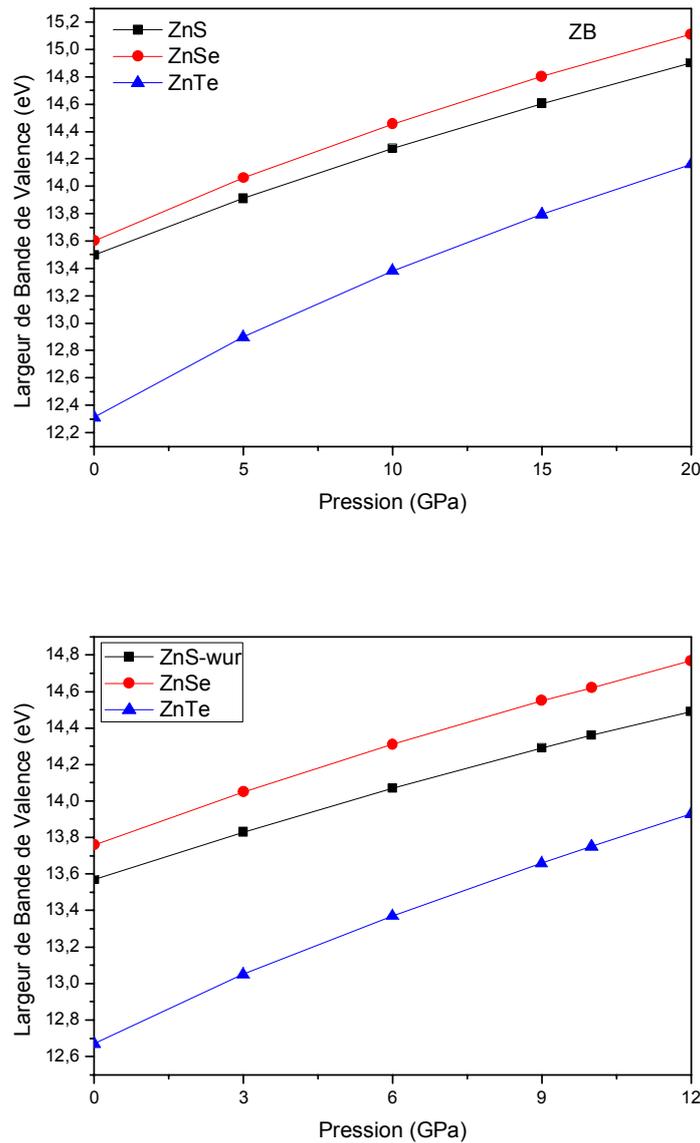
**Figure III.9** Structures de bandes électroniques des composés :  
ZnS, ZnSe et ZnTe à la pression nulle et sous pression dans la phase wurtzite.

### III.4.1.3 La largeur de bande de valence

La dépendance de la largeur de la bande de valence (VBW) à la pression hydrostatique pour ZnX (X: S, Se, Te) dans les structures zinc-blende et wurtzite est montrée dans la figure III.10. En vue de la figure III.10, la largeur de la bande de valence augmente presque linéairement avec l'augmentation de la pression, suggérant de ce fait une diminution du caractère d'ionocité de ZnX sous la pression hydrostatique. Ce comportement est généralement commun dans les semi-conducteurs tétraédriques binaires sous compression.

phases	P(GPa)	ZnS	ZnSe	ZnTe
<b>zb</b>	0	13.50	13.60	12.31
	5	13.91	14.06	12.90
	10	14.28	14.46	13.38
	15	14.60	14.80	13.80
	20	14.90	15.11	14.16
<b>wur</b>	0	13.57	13.76	12.67
	3	13.83	14.05	13.05
	6	14.07	14.31	13.37
	9	14.29	14.55	13.66
	10	14.36	14.62	13.75
	12	14.49	14.77	13.93

**Tableau III.7** Les largeurs des bandes de valence en fonction de la pression pour les composés : ZnS, ZnSe et ZnTe dans les deux phases zinc-blende et wurtzite.



**Figure III.10** Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression hydrostatique des composés : ZnS, ZnSe et ZnTe dans les deux phases zinc-blende et wurtzite.

#### III.4.1.4 La variation d'énergies de gap en fonction de la pression

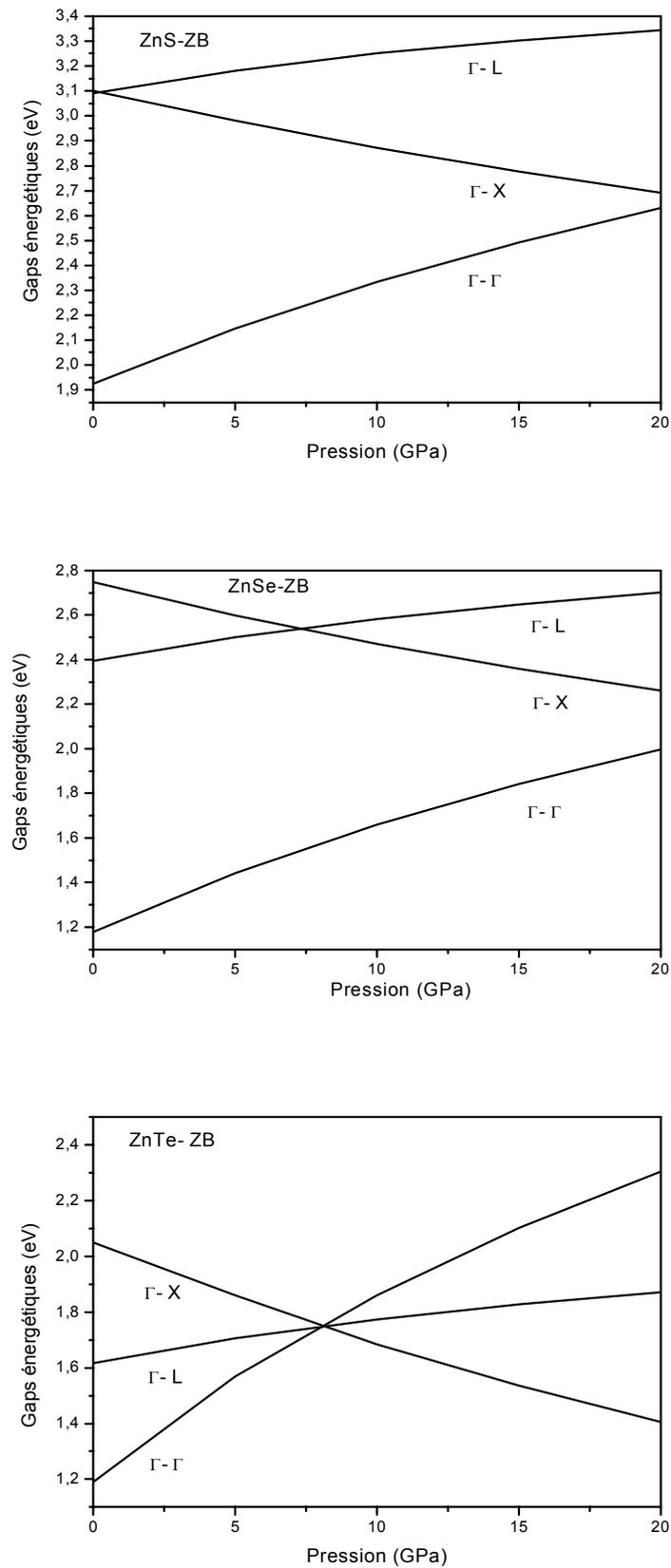
Les gaps d'énergie directs et indirects obtenus en fonction de la pression, pour les trois composés dans la structure zinc-blende et wurtzite, sont rassemblés dans les tableaux III.8 et III.9, respectivement.

En utilisant les valeurs énergétiques de gap direct ( $\Gamma^v \rightarrow \Gamma^c$ ) et indirects  $\Gamma^v \rightarrow X^c$ ,  $\Gamma^v \rightarrow L^c$  de la phase zinc-blende, déduites de la figure III.11, le gap direct  $E_F^I$  présente une valeur de 1.93 eV pour ZnS et 1.18 eV pour ZnSe et 1.19 pour ZnTe. Le gap d'énergie direct  $E_F^I$  (transition :  $\Gamma^v - \Gamma^c$ ), augmente avec l'augmentation de la pression. Par contre le gap indirect  $E_F^X$  diminue en

fonction de la pression, toujours pour les trois composés. L'accordement, ZnTe va plus d'un gap direct ( $\Gamma^v - \Gamma^c$ ) à un gap indirect ( $\Gamma^v - X^c$ ) à la pression de 8.15 GPa qui correspond à un gap estimé de croisement de 1.75 eV, à condition qu'aucune transformation structurale de phase n'ait produits jusqu'à 9 GPa. Mais, en ce qui concerne le gap indirect  $E_F^L$ , il y'a une augmentation de ce gap en fonction de la pression pour les trois composés.

Matériaux	ZnS			ZnSe			ZnTe		
	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - L$	$\Gamma - X$
<b>0</b>	1.93	3.09	3.10	1.18	2.39	2.75	1.19	1.62	2.05
<b>5</b>	2.15	3.18	2.98	1.44	2.50	2.60	1.57	1.71	1.86
<b>10</b>	2.33	3.25	2.87	1.66	2.58	2.47	1.86	1.77	1.68
<b>15</b>	2.49	3.30	2.78	1.84	2.65	2.36	2.10	1.83	1.53
<b>20</b>	2.63	3.34	2.69	2.00	2.70	2.26	2.30	1.87	1.41

**Tableau III.8** Gaps d'énergies calculés des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende aux différentes pressions, de zéro à 20 GPa.

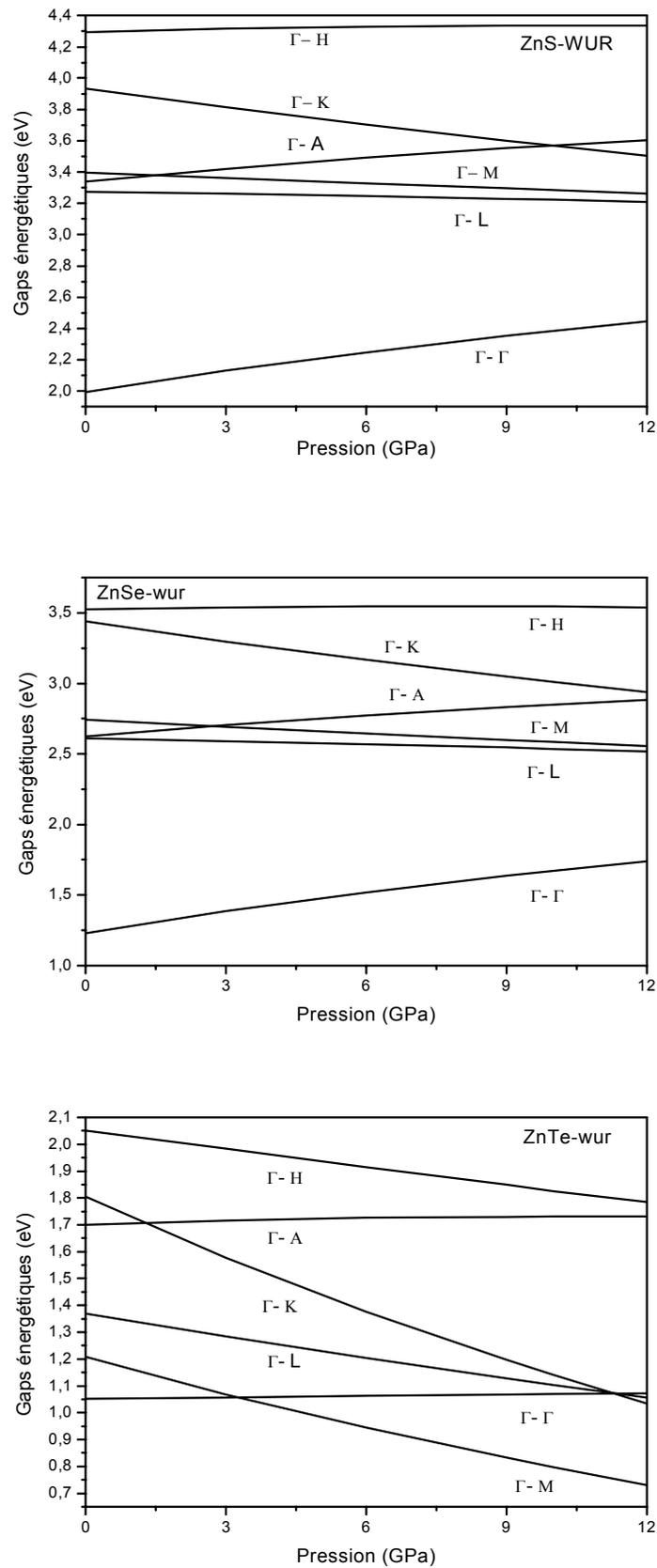


**Figure III.11** Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende.

Pour la phase wurtzite, la variation des gaps d'énergies en fonction des pressions hydrostatiques est montrée sur la figure III.12. Nous constatons sur cette figure que le gap fondamental  $E_F^F$ , pour les trois composés, augmente en fonction de la pression. Le gap direct  $E_F^F$  croît avec la pression, pour le composé ZnS, de la valeur 1.99 eV à 2.35 eV (c'est-à-dire augmente de 15.32 %) quand le volume initial est compressé et réduit de 8.98 %. Pour la même compression de volume, nous observons en contraste avec ce qui précède, une montée de gap d'énergie autour de 5.92 % pour  $E_F^A$  et une descente autour de 3.03 % pour  $E_F^M$ . Pour le composé ZnSe, Le gap direct  $E_F^F$  croît avec la pression de la valeur 1.23 eV à 1.63 eV (c'est-à-dire augmente de 24.54%) quand le volume initial est réduit de 10.47 %. pour la même compression de volume, nous constatons, une montée de gap d'énergie autour de 7.42 % pour  $E_F^A$  et une descente autour de 5.38 % pour  $E_F^M$ . Alors, nous pouvons constater que le gap direct  $E_F^F$  est plus sensible aux variations de pression que ceux des gaps indirects  $E_F^A$  et  $E_F^M$  pour les deux composés ZnS et ZnSe. Pour le composé ZnTe, Le gap direct  $E_F^F$  croît avec la pression de la valeur 1.053eV à 1.068eV (c'est-à-dire augmente de 1.4%) quand le volume initial est réduit de 12.33 %. pour la même compression de volume, nous constatons, en contraste avec ce qui précède, une montée de gap d'énergie autour de 1.62 % pour  $E_F^A$  et une descente autour de 45.78 % pour  $E_F^M$ . On peut constater que le gap direct  $E_F^F$  est plus sensible aux variations de pression que ceux des gaps indirects  $E_F^F$  et  $E_F^A$ . L'accordement, ZnTe va plus d'un gap direct ( $\Gamma^V - \Gamma^c$ ) à un gap indirect ( $\Gamma^V - M^c$ ) à la pression de 3.26 GPa qui correspond à un gap estimé de croisement de 1.058 eV, à condition qu'aucune transformation structurale de phase n'ait produite jusqu'à 9 GPa.

Matériaux	ZnS			ZnSe			ZnTe			
	P(GPa)	$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ -A	$\Gamma$ -M	$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ -A	$\Gamma$ -M	$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ -A	$\Gamma$ -M
	0	1.99	3.34	3.39	1.23	2.62	2.74	1.053	1.701	1.21
	3	2.13	3.42	3.36	1.38	2.71	2.69	1.057	1.716	1.07
	6	2.25	3.49	3.33	1.52	2.77	2.64	1.064	1.726	0.94
	9	2.35	3.55	3.29	1.63	2.83	2.60	1.068	1.729	0.83
	10	2.38	3.57	3.28	1.67	2.85	2.58	1.070	1.730	0.80
	12	2.44	3.60	3.26	1.74	2.88	2.56	1.072	1.730	0.73

**Tableau III.9** Gaps d'énergies calculés des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase wurtzite à différentes pressions, de zéro à 12 GPa.



**Figure III.12** Variation des gaps d'énergies en fonction de la pression hydrostatique des composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase wurtzite.

### III.4.1.5 Les coefficients de pressions

Nous avons calculé aussi la première et la deuxième dérivée de la pression qui donnent les coefficients de la pression pour chaque bande.

En général les gaps d'énergie en fonction de la pression présentent une variation quadratique sous la forme suivante :

$$E_g(P) = E_g(0) + \frac{dE_g}{dP} P + \frac{d^2 E_g}{dP^2} P^2 \dots \dots \dots \text{III.4}$$

$\alpha = \frac{dE_g}{dP}$ : est le coefficient de pression linéaire [69, 70].

$\beta = \frac{d^2 E_g}{dP^2}$ : est le coefficient de pression quadratique [69, 70].

Les coefficients de pression pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe, utilisés dans l'étude des états électroniques aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont résumés dans le tableau III.10 pour la phase zinc-blende et dans le tableau III.11 pour la phase wurtzite.

$\alpha, \beta$	Gaps	ZnS	ZnSe	ZnTe	
$\alpha \times 10^{-2}$ $eV GPa^{-1}$	$\Gamma - \Gamma$	4.61	5.53	7.805	Nos cal.
		6.35 <sup>a</sup>	7 <sup>c</sup>	10.3 <sup>d</sup>	Exp
		5.19 <sup>b</sup> , 5.47 <sup>e</sup>	5.4 <sup>b</sup> , 6.26 <sup>e</sup>	7.03 <sup>b</sup> , 10.71 <sup>e</sup>	Théo
	$\Gamma - X$	-2.52	-3.11	-4.05	Nos cal.
		-	-	-	Exp
		-1.6 <sup>b</sup>	-2.24 <sup>b</sup>	-3.58 <sup>b</sup>	Théo
	$\Gamma - L$	1.91	2.22	1.86	Nos cal.
		-	-	-	Exp
		1.59 <sup>b</sup>	1.50 <sup>b</sup>	3.01 <sup>b</sup> , 1.59 <sup>f</sup>	Théo
$\beta \times 10^{-2}$ $eV GPa^{-2}$	$\Gamma - \Gamma$	-0.552	-0.723	-1.14	Nos cal.
		-0.65 <sup>a</sup>	-	-2.0±0.2 <sup>d</sup>	Exp
		-0.91 <sup>b</sup>	-0.75 <sup>b</sup>	-0.8 <sup>b</sup> , -1.60 <sup>f</sup>	Théo
	$\Gamma - X$	0.235	0.345	0.413	Nos cal.
		-	-	-	Exp
		0.234 <sup>b</sup>	0.181 <sup>b</sup>	0.316 <sup>b</sup> , 0.63 <sup>f</sup>	Théo
	$\Gamma - L$	-0.324	-0.345	-0.298	Nos cal.
		-	-	-	Exp
		-0.325 <sup>b</sup>	0.138 <sup>b</sup>	-0.9 <sup>b</sup> , -1.80 <sup>f</sup> -0.57 <sup>h</sup>	Théo

a réf. 71, b réf. 65, c réf. 72, d réf. 73, e réf. 67, f réf. 38, h réf. 62

**Tableau III.10** Les coefficients de pression calculés aux points de haute symétries  $\Gamma$ , X et L pour les composés semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende.

$\alpha, \beta$	Gaps	ZnS	ZnSe	ZnTe
$\alpha \times 10^{-2}$ $eV GPa^{-1}$	$\Gamma - \Gamma$	4.72	5.41	0.195
	$\Gamma - M$	-1.13	-1.68	-4.83
	$\Gamma - A$	2.92	2.90	0.57
$\beta \times 10^{-2}$ $eV GPa^{-2}$	$\Gamma - \Gamma$	-0.816	-0.992	-0.024
	$\Gamma - M$	0.026	0.11	0.721
	$\Gamma - A$	-0.597	-0.628	-0.283

**Tableau III.11** Les coefficients de pression calculés aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , M et A pour les composés semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase wurtzite .

### III.4.2 Densité d'états

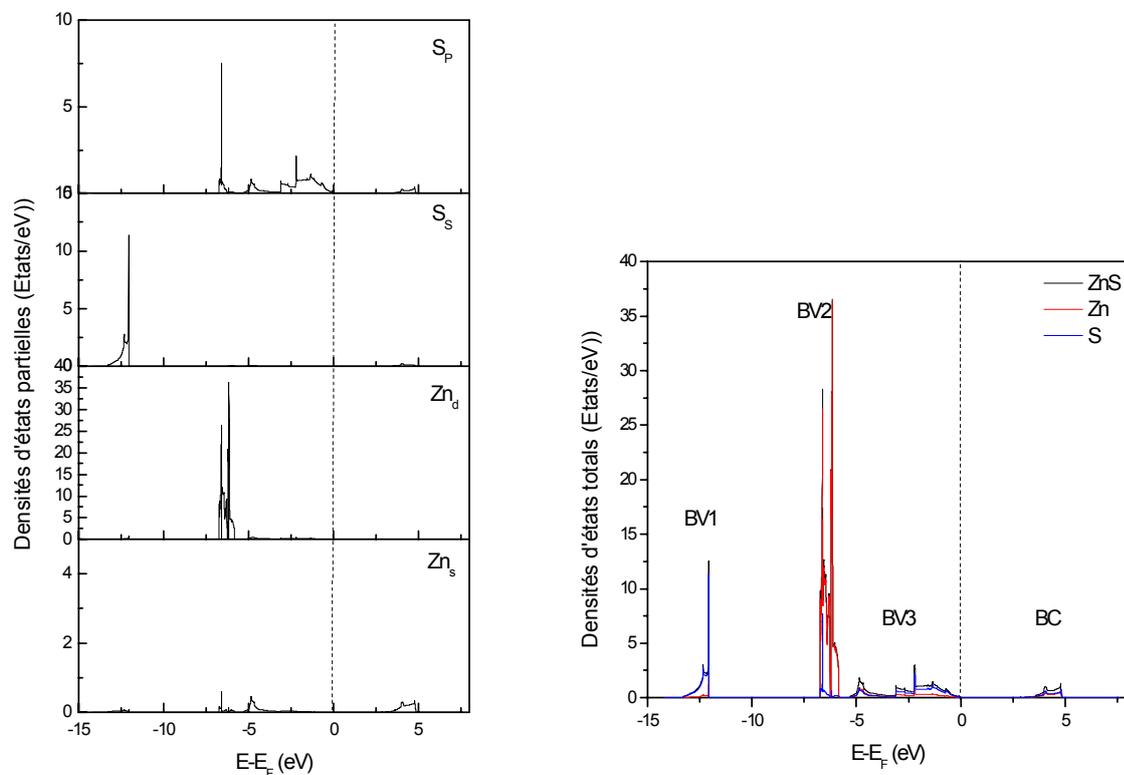
La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison. Dans notre étude, le calcul de la densité d'états apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes sur toute la zone de Brillouin, et pas seulement sur des directions privilégiées. La densité d'états de chaque composé a été calculée par l'approximation LDA, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de ZnS, ZnSe et ZnTe. Les figures III.13 et III.14, illustrent seulement les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA pour les trois composés dans la phase zinc-blende et wurtzite respectivement. Le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

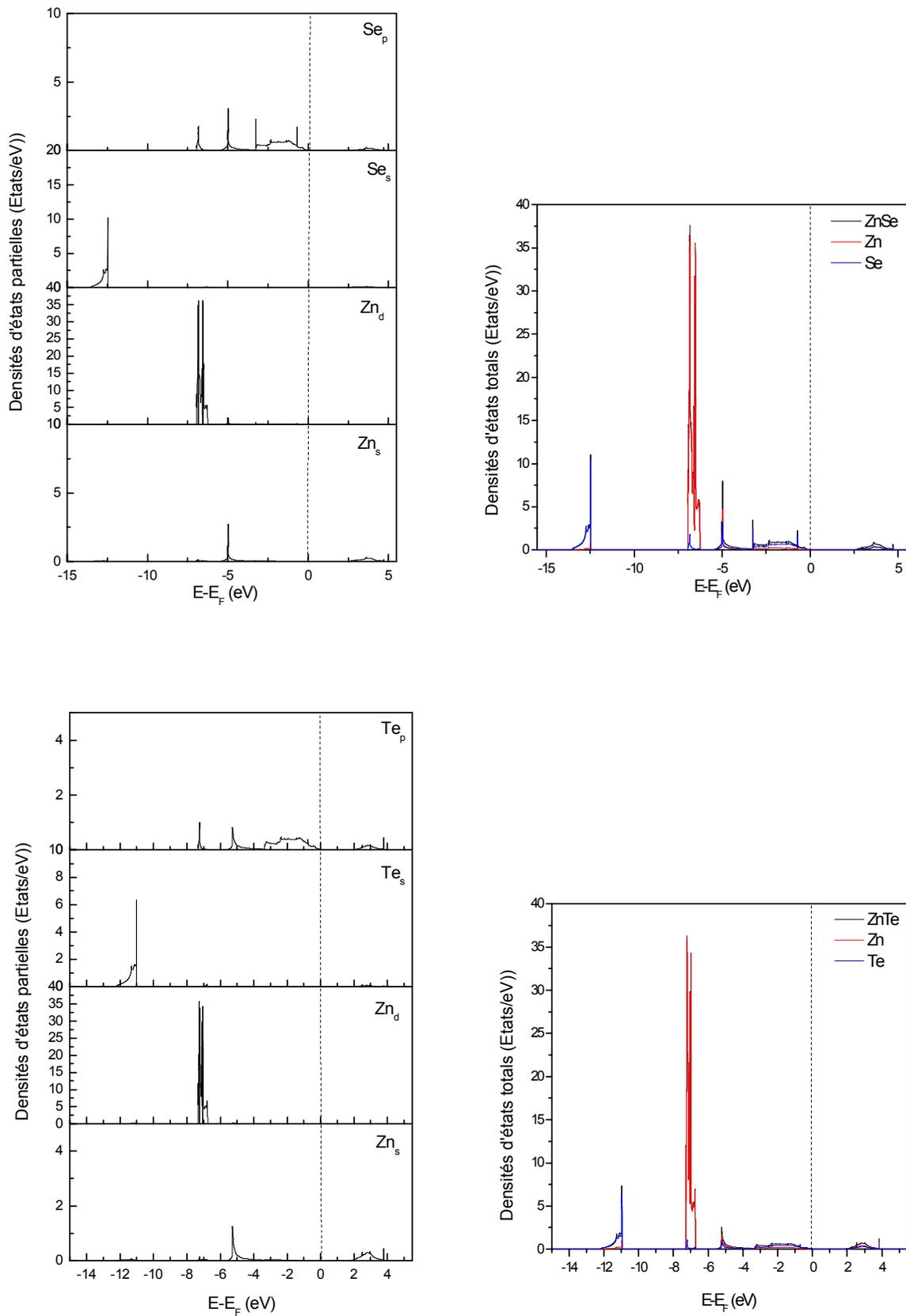
#### a/Phase zinc-blende

Les densités d'états totales (TDOS : total density of state) et partielles (PDOS: partiel density of state) obtenues par la LDA de ZnS, ZnSe et ZnTe sont montrées sur la figure III.13. A partir de la densité d'états partielle (PDOS), il est possible d'identifier le caractère du moment angulaire des différentes parties. La forme des courbes est la même pour les trois composés. La région de la bande de valence de nos composés ZnS, ZnSe et ZnTe, ainsi que des atomes constituant ces composés, est divisée en trois ensembles que nous

appellerons bande faible, moyen, et haute énergie. Nous avons analysé la contribution des anions et cations à chaque série de bandes en décomposant la densité totale des états en contributions d'orbitales s, p et d.

En analysant les DOS partielles, Nous avons trouvé que la densité d'états totale (TDOS) de nos composés peut être divisée en deux parties séparées entre elles par le gap fondamental. On note que la bande de conduction (BC) est dominée par les états p des chalcogènes (3p, 4p et 5p pour S, Se et Te respectivement) et l'orbitale 4s du cation Zn. D'après la figure III.13, nous pouvons distinguer, à partir du sommet de la bande de valence, trois régions séparées entre elles par des gaps que nous appelons : VB1, VB2, VB3. La région de valence VB1, la plus basse en énergie, a une largeur de 1.31 eV, 1.17 eV et 1.32 eV pour ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement, on note que cette structure est formée essentiellement d'orbitales s de l'anion (S, Se, Te) avec une faible participation de caractère s du Zn. La région suivante VB2 est séparée de VB1 par un gap de 5.26 eV, 5.46 eV et 3.60 eV pour ZnS, ZnSe et ZnTe, respectivement, dans cette structure, le grand pic correspond aux électrons d du cation (Zn). Les bandes de valence les plus hautes VB3 dérivées principalement de l'orbitale 3p, 4p et 5p de l'anion S, Se, Te respectivement avec une faible contribution de caractère s du Zn.

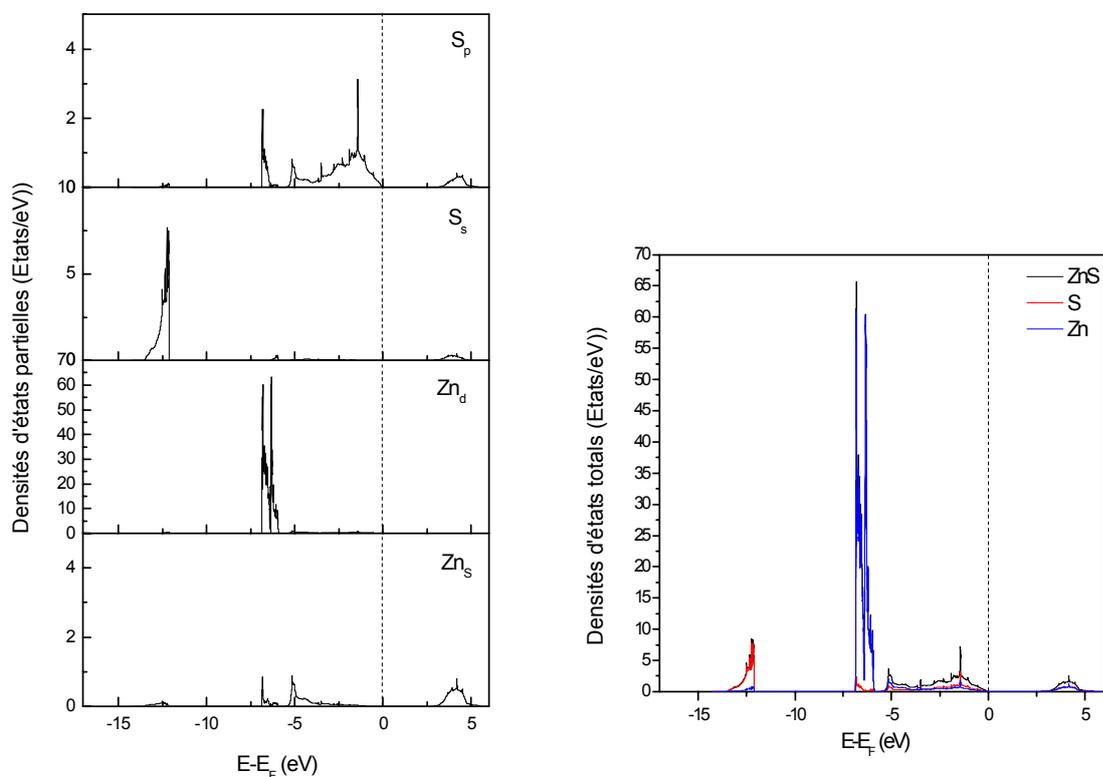


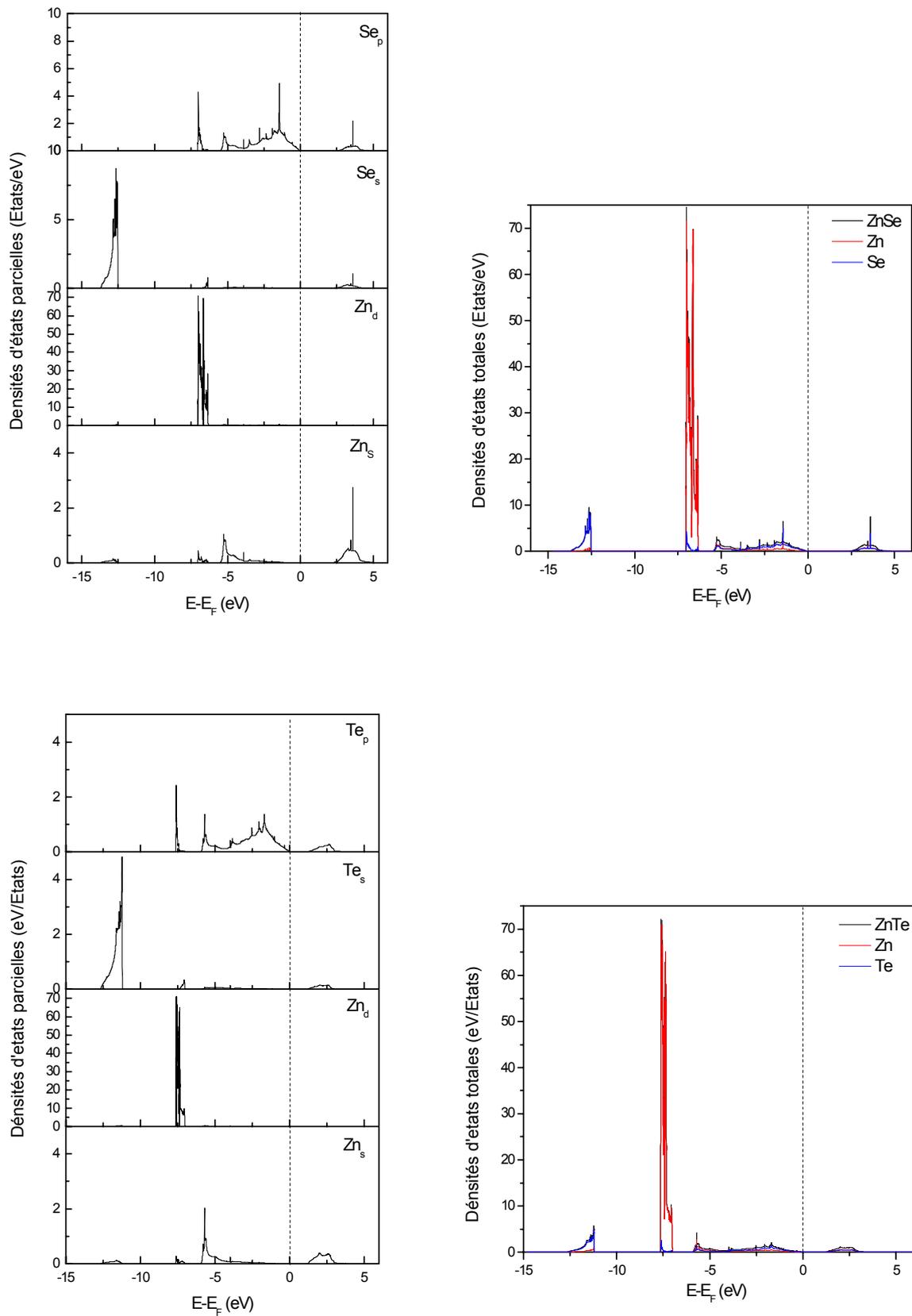


**Figure III.13** les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA pour les trois composés dans la phase zinc-blende

**b/Phase wurtzite**

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenues par LDA de ZnS, ZnSe et ZnTe sont montrées sur la figure III.14. La densité d'état totale (TDOS) de nos composés peut être divisée en deux parties séparées entre elles par le gap fondamental. La première partie de la bande de valence a une largeur de 1.42 eV, 1.24 eV et 1.46 eV pour ZnS, ZnSe et ZnTe est dominée essentiellement d'orbitales s de l'anion (S, Se, Te) avec une faible participation de caractère s du Zn. La région suivante est séparée de la première par un gap de 5.22 eV, 5.44 eV et 3.51 eV pour ZnS, ZnSe et ZnTe, respectivement, dans cette structure les électrons d du cation (Zn) contribuent à la formation du grand pic dans la DOS. La structure localisée dans l'intervalle énergétique -5.43, -5.58, -5.94 eV et le niveau de Fermi prend son origine à partir de l'hybridation d'états de p des chalcogènes (3p, 4p et 5p pour S, Se et Te respectivement) avec une faible contribution de caractère s du Zn. La partie électronique formant la bande de conduction pour ZnS, ZnSe et ZnTe est dominée par des états 3p, 4p et 5p de l'anion S, Se, Te respectivement et l'orbitale 4s du cation Zn.





**Figure.14** Les densités des états totales et partielles obtenues par la LDA pour les trois composés dans la phase wurtzite.

### III.4.3 Densité de charges électroniques

#### III.4.3.1 Densité de charges électroniques à pression nulle

Si le calcul de la structure de bande s'avère très utile pour déterminer les propriétés électroniques d'un matériau, l'évaluation de la densité de charge est aussi intéressante. La carte de la densité de charge est un outil complémentaire important utilisé pour décrire la redistribution électronique et la nature des liaisons chimiques dominantes entre les atomes du solide. La densité de charges électroniques a été calculée, en utilisant les fonctions d'ondes obtenues à partir du calcul de la structure de bande électronique. La densité de charge pour chaque bande de valence peut être écrite comme [74] :

$$\rho_n(r) = \sum_k e |\Psi_{n,k}(r)|^2 \dots \dots \dots \text{III.5}$$

Où la sommation est sur tous les états dans la zone de Brillouin pour une bande donnée n.

La densité de charge totale pour un semi-conducteur est obtenue en sommant la densité des charges de toutes les bandes de valences, celle est

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n \dots \dots \dots \text{III.6}$$

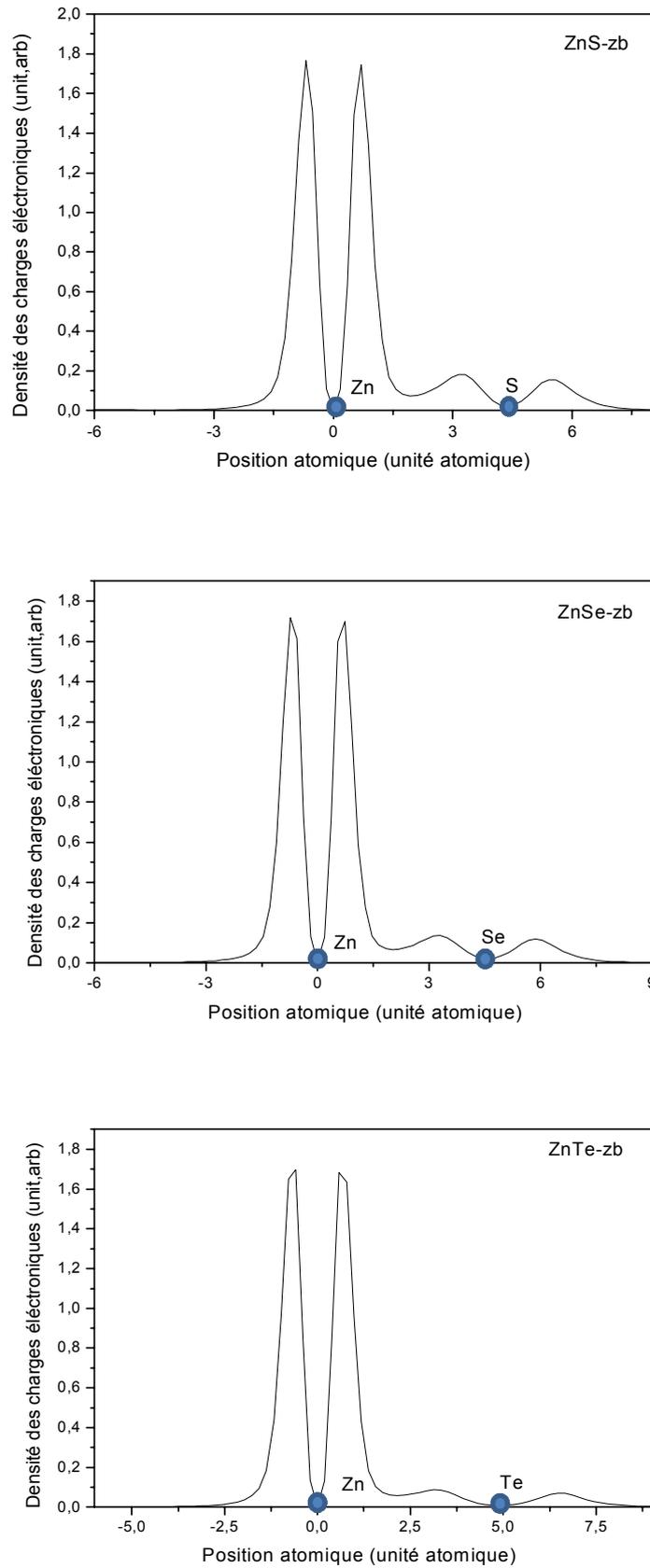
Où la somme est sur toutes les bandes occupées.

On a montré la distribution de charges électroniques des bandes de valences, pour ZnS, ZnSe et ZnTe, dans la direction [111] dans la phase zinc-blende qui contient les deux atomes de la maille unitaire., figures III.15, et la direction [001] dans la phase wurtzite, figures III.16. La distribution de charges, pour les trois composés, n'est pas symétrique entre les deux atomes, et pratiquement nulles dans les régions interstitielles, il y a une forte charge concentrée sur l'atome Zn. Cet effet provient des électrons 3d, qu'on a considéré dans le calcul, comme des électrons de valence (pour croître la précision uniquement).

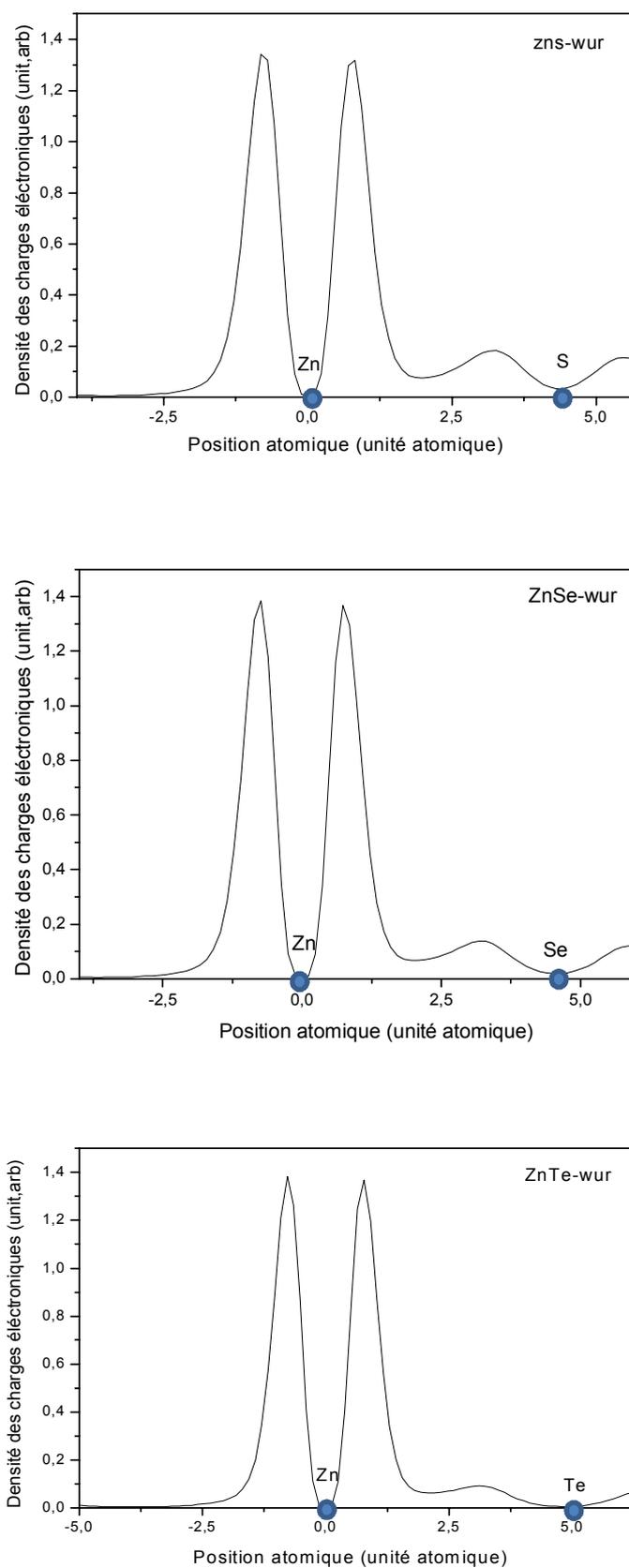
Les densités de charge obtenues nous permettent d'analyser la nature des liaisons. Le caractère ionique dans ces composés est dû au transfert de charge entre le cation et l'anion. Il est clair d'après la distribution de charge que l'essentiel de la charge se trouve autour des anions.

La distribution de charge est localisée autour de chaque atome de Zn soulignant une liaison covalente Zn-Zn. Cependant l'accumulation de la charge entre les atomes de type différents Zn-X(S, Se, Te) correspond généralement à un caractère ionique qui est dû principalement à la différence de l'électronégativité entre ces éléments.

On remarque aussi la ressemblance de la distribution de la charge de la phase zinc blende dans la direction [1 1 1] à celle du wurtzite dans la direction [0 0 1].



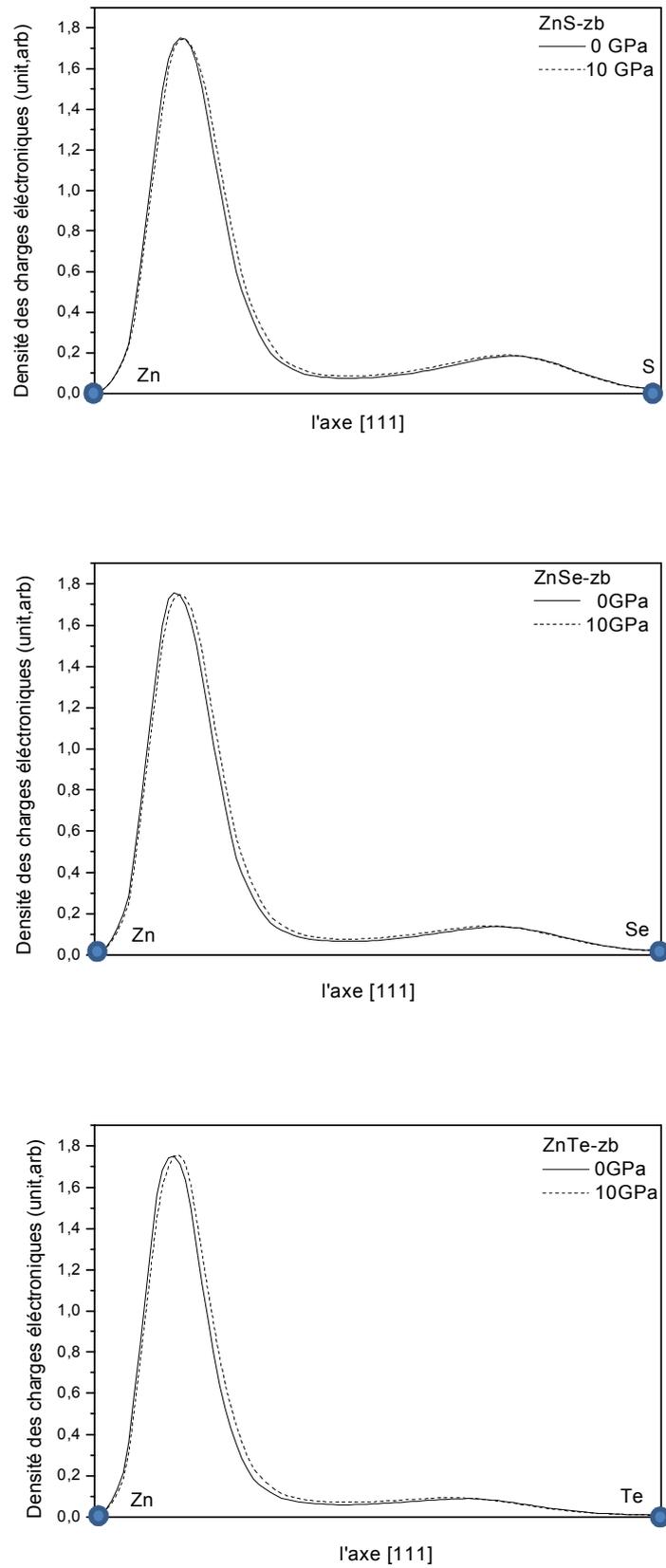
**Figure III.15** La densité de charge totale dans la direction [1 1 1] pour les structures zinc-blende.



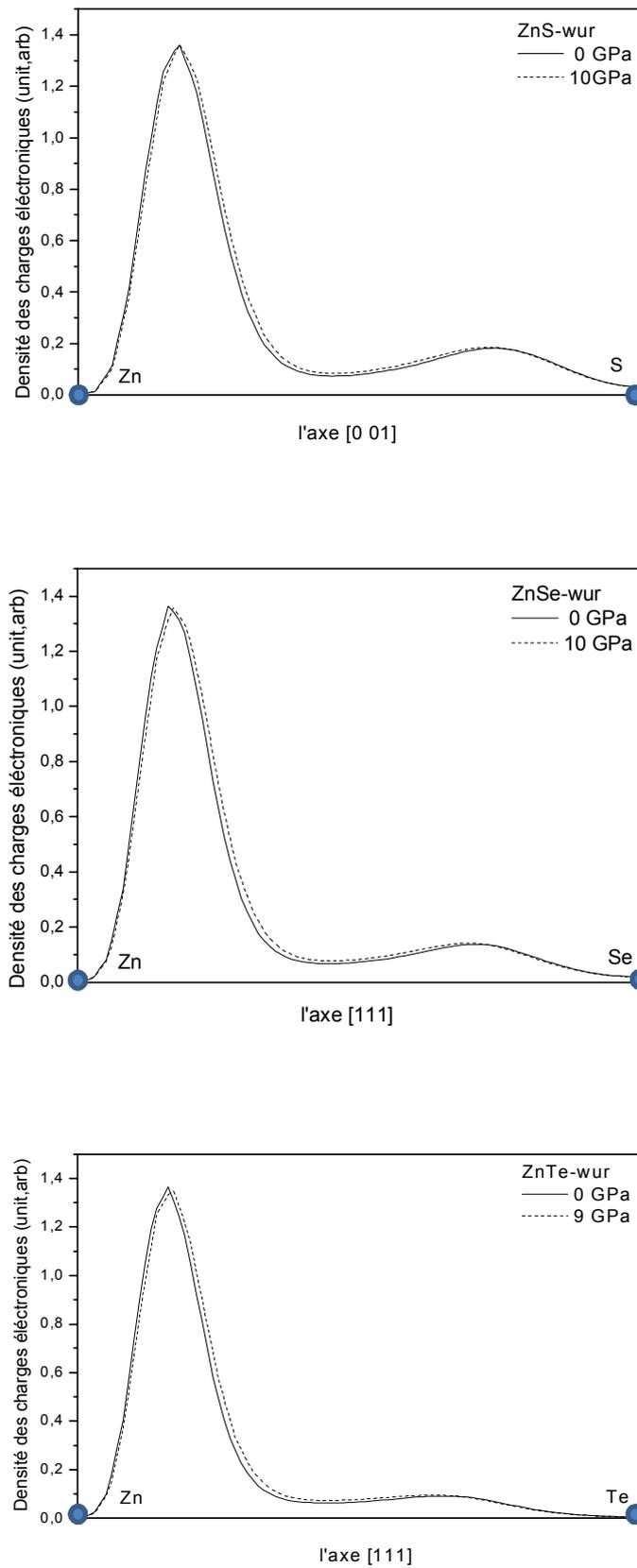
**Figure III.16** La densité de Charge totale dans la direction  $[0\ 0\ 1]$  pour les structures wurtzite.

### III.4.3.2 Densité de charges électroniques des composés binaires sous pression

Nous avons montré la distribution de charges électroniques des bandes de valences, pour ZnS, ZnSe et ZnTe, dans la direction [111] dans la phase zinc-blende, figures III.17, et la direction [001] dans la phase wurtzite, figures III. 18 à la pression nulle et sous pression. La pression appliquée semble n'avoir aucun effet significatif sur la forme de la somme de la densité de charge électronique de valence pour le profil et le contour. De plus, en augmentant la pression hydrostatique, les charges de liaisons tendent à se déplacer vers les sites centraux des liaisons, indiquant, de ce fait, que le caractère ionique devient plus faible sous compression. Généralement, ce comportement est qualitativement très semblable à celui trouvé en semi-conducteurs binaires III–V [75,76].



**Figure III.17** La densité de charge totale dans la direction [1 1 1] pour les structures zinc-blende à la pression nulle et sous pression.



**Figure III.18** La densité de charge totale dans la direction  $[001]$  pour les structures wurtzite à pression nulle et sous pression.

### III.5 Les propriétés élastiques du ZnX (X = S, Se et Te)

#### III.5.1. Introduction

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. Leur mesure apporte des informations concernant les forces liant les atomes ou les ions constituant un solide qui sont fondamentales pour l'interprétation et la compréhension de la nature des liaisons chimiques dans l'état solide, parce que les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [77].

L'élasticité des solides est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquer des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs des contraintes. Les réponses sont appelées des déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_j = \sum_i C_{ij} \varepsilon_j \quad i, j = 1 \text{ à } 6 \quad \dots\dots\dots \text{III.7}$$

$C_{ij}$  Sont les modules élastiques (souvent appelés constantes élastiques)

$\sigma_j$  Le tenseur de contraintes

$\varepsilon_j$  Le tenseur de déformation d'ordre deux

Lorsque les déformations sont si élevées, la loi de Hooke ne sera plus satisfaite. Donc on peut dire que dans le domaine linéaire, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement, et l'angle est proportionnel au couple dans le cas d'une torsion.

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques. Ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux. L'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques, la stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase.

Dans notre travail, nous allons étudier les constantes élastiques à pression nulle, puis sous l'effet d'une pression hydrostatique pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe, dans les deux phases zinc-blende et wurtzite. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) et cinq constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ) pour la structure hexagonale. La constante élastique  $C_{11}$  reflète la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans  $\{100\}$  suivant les directions  $\langle 100 \rangle$ . La constante  $C_{44}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante  $C_{12}$  n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques, comme exemple la constante de cisaillement tétragonal  $C'$ , qui présente la résistance à la déformation de cisaillement à travers le plan (110) au long de la direction  $[1\bar{1}1]$ , peut être estimée en combinant entre  $C_{12}$  et de  $C_{11}$  via la relation [78]:

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \dots\dots\dots III.8$$

Les calculs sont faits en utilisant le code Abinit basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et aussi la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [79, 80]. On a utilisé l'approximation de la densité locale LDA avec les formes de Ceperley-Alder [4].

Les constantes élastiques du tenseur  $C_{ij}$  ont été calculées à partir de deuxièmes dérivés de l'énergie totale par rapport à la déformation  $\eta_i$  [108, 109], qui sont obtenues à partir de la théorie des perturbations comme suit:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \dots\dots\dots III.9$$

$V_0$  est le volume de la maille à une pression nulle.

Nous allons maintenant estimer et calculer numériquement les propriétés élastiques pour la phase wurtzite et zinc-blende.

### III.5.2. Propriétés élastiques à pression nulle

#### III.5.2.1 Calcul des constantes élastiques

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III.12) et (III.13) pour la structure zinc-blende, wurtzite respectivement. Et pour faire une comparaison, nous avons rapporté les données expérimentales et théoriques disponibles éditées précédemment.

### a/ La structure zinc-blende

A pression nulle, les trois composés  $ZnX$  ( $X = S, Se, Te$ ) se cristallisent dans la phase zinc-blende qui est la phase la plus stable. Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  à pression nulle sont regroupées dans le tableau III.12. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Il peut être remarqué que  $C_{11}$  décroît en valeurs lorsque l'on passe de ZnS à ZnTe. Les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et ainsi les distances entre les atomes.

Les constantes élastiques numériquement calculées sont avec un accord raisonnable avec les valeurs expérimentales rapportées dans la référence [81]. Les constantes élastiques obtenues par R. Khenata et A. Bouhemadou [82] (en particulier  $C_{44}$ ), ne sont pas en accord avec nos résultats, ni avec les valeurs expérimentales [81]. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différentes approximations utilisées.

Lorsqu'on compare les valeurs des constantes élastiques obtenues pour le ZnS, ZnSe et ZnTe, nous pouvons constater que toutes les constantes élastiques pour le ZnS sont caractérisées par une grande valeur par rapport les résultats de celles du ZnSe et ZnTe, ce qui indique que le ZnS est un matériau beaucoup plus dur que les deux autres composés.

$C_{ij}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	
ZnS	114.43	70.42	50.09	Nos cal.
	104 <sup>a</sup>	65 <sup>a</sup>	46.2 <sup>a</sup>	Exp
	118 <sup>b</sup>	72 <sup>b</sup>	75 <sup>b</sup>	Théo
	122 <sup>c</sup>	68 <sup>c</sup>	57 <sup>c</sup>	
ZnSe	95.53	57.53	41.64	Nos cal.
	85.9 <sup>a</sup>	50.6 <sup>a</sup>	40.6 <sup>a</sup>	Exp
	94 <sup>b</sup>	61 <sup>b</sup>	64 <sup>b</sup>	Théo
	91.2 <sup>c</sup>	58.2 <sup>c</sup>	42 <sup>c</sup>	
ZnTe	78.63	43.72	35.61	Nos cal.
	71.7 <sup>a</sup>	40.7 <sup>a</sup>	31.2 <sup>a</sup>	Exp
	82 <sup>b</sup>	42 <sup>b</sup>	55 <sup>b</sup>	Théo
	73.9 <sup>d</sup>	41.7 <sup>d</sup>	34.5 <sup>d</sup>	

a réf. 81, b réf. 82, c réf. 83, d réf. 84

**Tableau III.12:** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de ZnS, ZnSe et ZnTe à pression nulle pour la structure zinc-blende

**b/ La structure wurtzite**

Le tableau III.13 présente nos résultats du calcul des modules d'élasticité,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  à pression nulle en comparaison avec des autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Pour les constantes  $C_{ij}$  de ZnS, le désaccord est important entre nos résultats et d'autres calculs théoriques, où l'écart est de l'ordre de 15 %, nos résultats semblent être généralement plus grands que ceux rapportés par Rong et al. [88] et Catti et al. [87]. Par contre, sont très proches à ceux de l'expérience. En l'absence des données expérimentales et théoriques concernant les constantes élastiques de wurtzite ZnSe et ZnTe, au meilleur de nos connaissances, nos résultats peuvent servir pour une référence.

La constante  $C_{33}$  est nettement plus importante que  $C_{11}$  ce qui indique que l'axe "a" est plus compressible que l'axe "c".

Les constantes élastiques diminuent avec l'augmentation du nombre atomiques des atomes S, Se et Te.

On peut noter que les constantes élastiques de la phase wurtzite sont plus grandes que celles de la phase zinc-blende.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	
ZnS	135.46	65.89	51.63	160.77	29.73	Nos cal.
	124.2 <sup>a</sup>	60.2 <sup>a</sup>	45.5 <sup>a</sup>	140 <sup>a</sup>	28.6 <sup>a</sup>	Exp
	122.2 <sup>b</sup>	59.1 <sup>b</sup>	46 <sup>b</sup>	138.5 <sup>b</sup>	28.2 <sup>b</sup>	Théo
	118 <sup>c</sup>	52 <sup>c</sup>	39 <sup>c</sup>	135 <sup>c</sup>	31 <sup>c</sup>	
	120.2 <sup>d</sup>	54.62 <sup>d</sup>	34.76 <sup>d</sup>	144.98 <sup>d</sup>	27.67 <sup>d</sup>	
ZnSe	114.08	54.71	41.77	135.32	25.04	Nos cal.
	-	-	-	-	-	Exp
	-	-	-	-	-	Théo
ZnTe	98.18	41.44	29.99	117.83	22.57	Nos cal.
	-	-	-	-	-	Exp
	-	-	-	-	-	Théo

a réf. 85, b réf. 86, c réf. 87, d réf. 88

**Tableau III.13** les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$  de ZnS , ZnSe et ZnTe à pression nulle pour la structure wurtzite

### III.5.2.2 Propriétés mécaniques

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [89, 90], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$ [90].

#### a/ La structure cubique

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

Et le module de compression  $\beta_0$  doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11}$$

Ces critères sont satisfaits à la pression nulle étudiée, donc tous ces composés sont mécaniquement stables.

L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie  $A$  ou encore le rapport de Zener  $Z$  qui est le rapport des deux constantes de cisaillement  $C_{44}$  et  $C_s$ .  $C_s$  est la constante de cisaillement dans le cas isotrope, elle est donnée par la relation suivante :

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \dots\dots\dots\text{III.10}$$

Pour les systèmes cubiques, Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [91]:

$$A = Z = \frac{C_{44}}{C_s} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \dots\dots\dots\text{III.11}$$

Pour un cristal isotrope, on a  $A=1$  et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Si  $A < 1$  le cristal est plus rigide le long de la direction  $\langle 100 \rangle$  du cube, alors que

si  $A > 1$ , il est plus rigide lelong des axes  $\langle 111 \rangle$  [92]. Le facteur d'anisotropie des composés étudiés est reporté dans le Tableau III.3. Il a été trouvé que  $A \neq 1$  pour les trois composés, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes. La déviation de 1 diminue quand on passe de ZnS à ZnTe. De ce fait, on peut déduire l'augmentation du degré de l'anisotropie élastique lorsque le nombre atomique de S, Se et Te diminue. Pour ces trois matériaux  $A > 1$ , ce qui indique qu'ils sont plus rigides suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$ .

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B, Les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson  $\nu$  qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous :

$$\beta = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \dots\dots\dots\text{III.12}$$

$$G = \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \dots\dots\dots\text{III.13}$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \dots\dots\dots\text{III.14}$$

$$\nu = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \dots\dots\dots\text{III.15}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.14.

		$\beta_0$	G	E	$\nu$	A	$\beta/G$
ZB	ZnS	85.093	36.005	94.663	0.315	2.276	2.363
		90 <sup>a</sup>	37 <sup>a</sup>	97 <sup>a</sup>	0.32 <sup>a</sup>	-	2.43 <sup>a</sup>
	ZnSe	70.199	30.394	79.683	0.311	2.192	2.192
		76 <sup>a</sup>	32 <sup>a</sup>	84 <sup>a</sup>	0.31 <sup>a</sup>	-	2.38 <sup>a</sup>
	ZnTe	55.358	26.747	69.110	0.292	2.041	2.070
		45 <sup>a</sup>	30 <sup>a</sup>	74 <sup>a</sup>	0.23 <sup>a</sup>	-	1.50 <sup>a</sup>
WUR	ZnS	85.609	30.901	103.466	0.415	0.853	2.770
	ZnSe	71.111	26.129	83.906	0.413	0.843	2.721
	ZnTe	57.446	23.897	77.931	0.373	0.795	2.404

a réf. 93

**Tableau III.14** Module de compression  $\beta_0$  (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$  et rapport  $\beta/G$  des trois composés ZnS ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite.

**b/ Les structures hexagonales**

Pour un cristal hexagonal compact, les critères de stabilité élastique sont [94]:

$$\begin{aligned}
 C_{11} - C_{12} &> 0 \\
 C_{44} &> 0 \\
 C_{33} &> 0 \\
 C_{11} &> 0 \\
 C_{11} + C_{12} + C_{33} &> 0 \\
 (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 &> 0
 \end{aligned}$$

Les valeurs trouvées pour les  $C_{ij}$  des trois composés obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure wurtzite pour les matériaux ZnX.

Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

Le facteur d'anisotropie des composés étudiés est reporté dans le Tableau III.14. On remarque que ces composés montrent une forte anisotropie.

Le module de compression  $\beta_0$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous :

$$\beta = \frac{2}{9} \left[ C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right] \dots\dots\dots\text{III.16}$$

$$G = \left\{ C_{44} \left[ \frac{C_{44}(C_{11}-C_{12})}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots\text{III.17}$$

$$E = \frac{[C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2](C_{11}-C_{12})}{C_{11}C_{33}-C_{13}^2} \dots\dots\dots\text{III.18}$$

$$\nu = \frac{C_{12}C_{33}-C_{13}^2}{2C_{44}} \dots\dots\dots\text{III.19}$$

Les valeurs des différents modules élastiques isotropes calculés dans l'approximation Voigt-Hill-Reuss, en utilisant les expressions précédentes, sont regroupées dans le tableau III.14 pour les deux phases (zinc-blende et wurtzite).

Le module de compression des composés étudiés est reporté dans le Tableau III.14. La plus grande compressibilité est observée dans le composé ZnTe pour les deux phases. Tandis que ZnX(X: S, Se, Te) présentent une compressibilité qui augmente avec l'augmentation du nombre atomique.

Le module de cisaillement  $G$  représente la résistance à la déformation plastique qui est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionicité. La

résistance au cisaillement représentée par  $G$  décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés.

Le module de Young ( $E$ ), qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, décroît en valeurs de ZnS à ZnSe à ZnTe indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens.

Le coefficient de Poisson  $\nu$ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement. Le coefficient de Poisson qui quand il est compris entre -1 et +0.5, le matériau est dit covalent à caractère ionique [95]. Ceci valide les résultats obtenus précédemment avec l'analyse des propriétés électroniques.

Pugh propose le rapport  $\beta/G$  comme un critère de comportement à l'usinage [96]. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du composé. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1.75. Les valeurs calculées des composés ZnX présentent un rapport supérieur à 1.75, ceci explique leur ductilité.

### III.5.3 Effet de la pression

Dans cette partie, nous précisons l'évolution des modules d'élasticité sous l'effet d'une forte pression. L'importance de ces modules tient au fait qu'ils décrivent complètement les propriétés élastiques des solides et qu'ils contrôlent les forces qui sont à l'origine des déformations.

#### III.5.3.1 Effet de la pression sur les $C_{ij}$

La variation des constantes élastiques en fonction de la pression est représentée dans la figure III.19 pour la structure zinc-blende et wurtzite. A partir de cette figure, on constate que les valeurs des constantes  $C_{ij}$  ainsi que la valeur de modules  $\beta_0$  augmentent linéairement avec la pression dans les deux phases du ZnX, sauf pour la constante de cisaillement  $C_{44}$  et  $G$  qui reste pratiquement invariante.

Le  $C_{44}$  des trois composés possède la sensibilité la plus faible alors que  $C_{44}$  diminue lorsque la pression augmente à prédire une instabilité mécanique de ces matériaux à haute pression. Donc, on peut dire que lors de l'application d'une pression hydrostatique, les deux phases présentent seulement des changements de volume et la compression n'influe pas sur sa forme.

Pour les deux phases, les constantes élastiques de ZnS sont plus grandes que celles de ZnSe et ZnTe. Etant donné que les constantes d'élasticité d'un matériau décrivent la contrainte nécessaire pour maintenir une déformation donnée, on peut conclure que ZnS est mécaniquement plus dur que ZnSe et ZnTe.

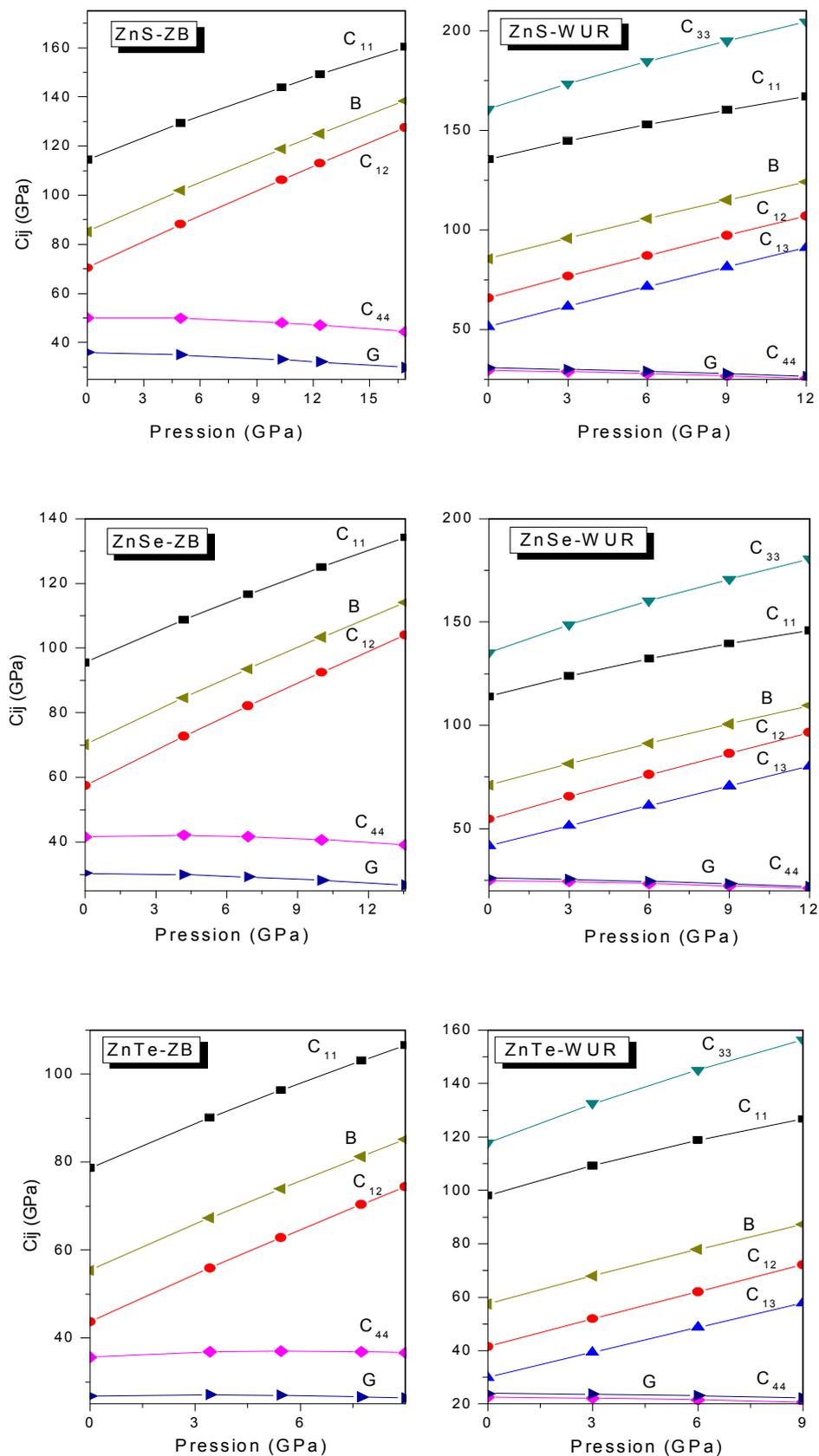
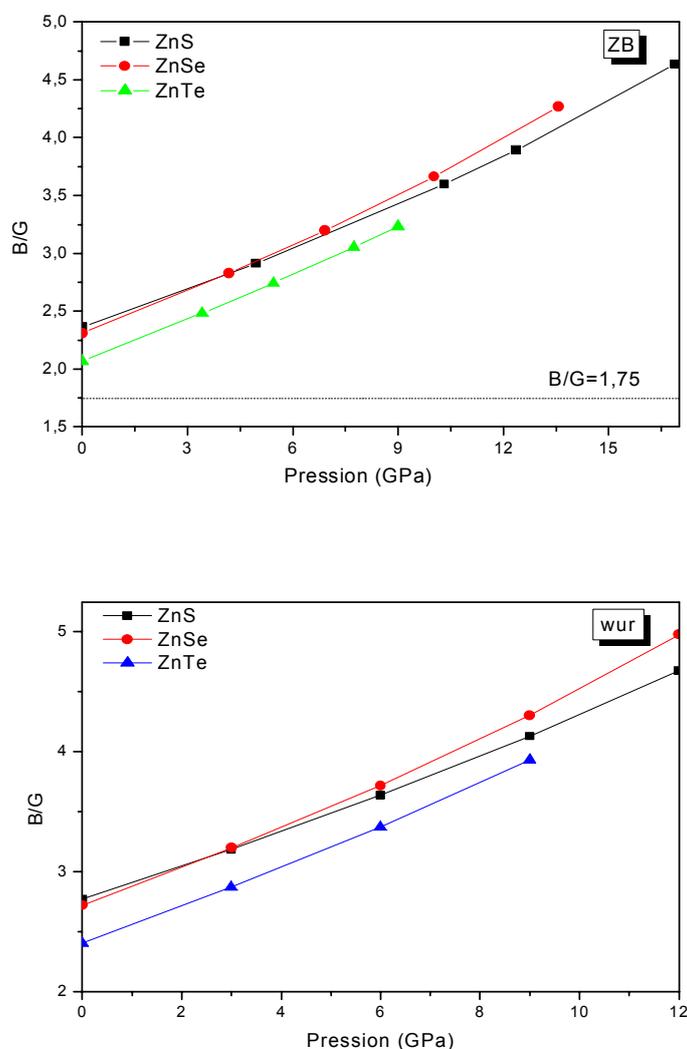


Figure III.19 La variation des constantes élastiques en fonction de la pression pour la structure zinc-blende et wurtzite.

### III.5.3.2 Effet de la pression sur les modules d'élasticité isotropes

Nous calculons la variation des modules d'élasticité isotropes  $\beta_0$  et  $G$  en fonction de la pression hydrostatique. Les diagrammes  $\beta_0(P)$  et  $G(P)$  obtenus pour les trois composées ZnX sont regroupés dans la figure III.19. Pour les trois composées ZnS, ZnSe et ZnTe, le module de compression  $\beta_0$  est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement  $G$ . Par conséquent, les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

La variation du rapport  $\beta/G$  avec la pression pour les matériaux étudiés dans les deux phases est schématisée sur la figure III.20. Pour les trois composés, on constate une augmentation quasi-linéaire de  $\beta/G$  avec la pression. Les valeurs de  $\beta/G$  deviennent supérieures à la valeur limite de Pugh ( $\beta/G = 1.75$ ) qui distingue entre les matériaux fragiles et les matériaux malléables.



**Figure III.20** Variation du rapport  $\beta/G$  en fonction de la pression pour les phases zinc-blende et wurtzite.

D'après la figure III.19, on voit que les constantes élastiques des ZnX (X = S,Se,Te) dans la phase zinc-blende et wurtzite varient linéairement en fonction de la pression. Ces courbes sont « fittées » par les équations de la forme :

$$C_{\alpha\beta} = (C_{\alpha\beta})_{P=0} + \frac{dC_{\alpha\beta}}{dP} P$$

Cette équation a permis de déterminer les dérivés de première pression de  $C_{ij}$  pour ces matériaux. Nos résultats sont regroupés au tableau III.15.

	Pressure coefficients	dC <sub>11</sub> /dP	dC <sub>12</sub> /dP	dC <sub>13</sub> /dP	dC <sub>33</sub> /Dp	dC <sub>44</sub> /dP	dB/dP	dG/dP	
ZB	ZnS	2.714	3.374	-	-	-0.329	3,155	-0,364	Nos cal
		-	-	-	-	-	-	-	Exp
		3.86 <sup>a</sup>	4.85 <sup>a</sup>	-	-	3.78 <sup>a</sup>	-	-	Théo
		4.25 <sup>b</sup>	4.32 <sup>b</sup>	-	-	0.64 <sup>b</sup>	-	-	
	ZnSe	2.845	3.424	-	-	-0.184	3,231	-0,272	Nos cal
		4.44 <sup>c</sup>	4.93 <sup>c</sup>	-	-	0.43 <sup>c</sup>	-	-	Exp
		4.30 <sup>a</sup>	4.68 <sup>a</sup>	-	-	2.74 <sup>a</sup>	-	-	Théo
	ZnTe	3.101	3.407	-	-	0.111	3,305	-0,048	Nos cal
		-	-	-	-	0.45 <sup>c</sup>	-	-	Exp
3.83 <sup>a</sup>		4.89 <sup>a</sup>	-	-	2.92 <sup>a</sup>	-	-	Théo	
WUR	ZnS	2.604	3.420	3.304	3.623	-0.352	3,209	-0,365	Nos cal
		-	-	-	-	-	-	-	Exp
		-	-	-	-	-	-	-	Théo
	ZnSe	2.641	3.486	3.207	3.742	-0.321	3,202	-0,344	Nos cal
		-	-	-	-	-	-	-	Exp
		-	-	-	-	-	-	-	Théo
	ZnTe	3.178	3.406	3.103	4.281	-0.207	3,3183	-0,189	Nos cal
		-	-	-	-	-	-	-	Exp
		-	-	-	-	-	-	-	Théo

a réf. 65, b réf. 97, c réf. 98

**Tableau III.15:** Les coefficients linéaires de pression des constants élastiques calculés pour les composées ZnS, ZnSe et ZnTe.

D'après le tableau III.15 et la figure III.19, nous avons révélé une sensibilité maximale du constante élastique  $C_{12}$  et minimale pour  $C_{44}$  pour la phase zinc-blende. Pour la phase wurtzite, nous avons révélé une sensibilité maximale du constante élastique  $C_{33}$  et minimale pour  $C_{44}$ . Par contre le  $C_{44}$  qui représente l'élasticité de la forme reste indépendant de la pression. Donc la forme de la structure du  $ZnX$  reste inchangée dans les deux phases.

Par une comparaison des valeurs des dérivées des constantes élastiques calculées dans les deux phases, on constate que le module de compression (l'élasticité en volume) change presque de la même pente. Donc, l'élasticité en volume varie de la même manière dans les deux phases.

### III.5.3.3 Critères de stabilité mécanique sous pression

Il existe ainsi une relation étroite entre l'arrangement structural (phase structurale) d'un semi-conducteur et le comportement de ses modules d'élasticité sous l'action d'une pression externe. L'étude de la variation des constantes élastiques en fonction de la pression peut nous donner des informations sur la stabilité mécanique du matériau qui est associée à la transition de phase.

La stabilité mécanique de la structure cubique sous l'effet de la pression pour un tel système nécessite que ses trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  réalisent les conditions de stabilité suivantes [99, 100] :

$$M_1 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0$$

$$M_2 = C_{44} - P > 0$$

$$M_3 = (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0$$

La figure III.21 représente la dépendance en pression des critères de stabilité généralisés  $M_i$ , obtenus pour les trois composés étudiés  $ZnS$ ,  $ZnSe$  et  $ZnTe$  dans la phase zinc-blende. On remarque un comportement similaire affiché par les chalcogénures de zinc. Il apparaît que les critères  $M_3$  et  $M_2$  présentent un intérêt particulier comparé à  $M_1$ . Par conséquent, il est possible qu'à des pressions plus élevées,  $M_2$  et  $M_3$  peuvent devenir négatifs, ce qui indique ainsi une possibilité d'instabilité mécanique pour ces trois composés à haute pression.

Le critère  $M_3$  devient nul pour une pression critique  $P_c=16.63$  GPa,  $14.83$  GPa et  $15.21$  GPa pour les semi-conducteurs  $ZnS$ ,  $ZnSe$  et  $ZnTe$  respectivement. Ce résultat confirme que les critères généralisés sont mieux adaptés pour juger l'instabilité de la structure zincblende, observée pour les semi-conducteurs étudiés. Au-delà des pressions relevées précédemment, les critères de stabilité ne sont plus satisfaits. Ceci indique que les liaisons inter-atomiques sont brisées et qu'elles donnent naissance à un nouvel arrangement atomique du système. Ce qui implique mécaniquement qu'on est peut-être dans une autre phase structurale qui est probablement la

phase rocksalt, c'est-à-dire que cette pression critique obtenue mécaniquement est la pression du début de transition de la phase zinc-blende vers la phase rocksalt.

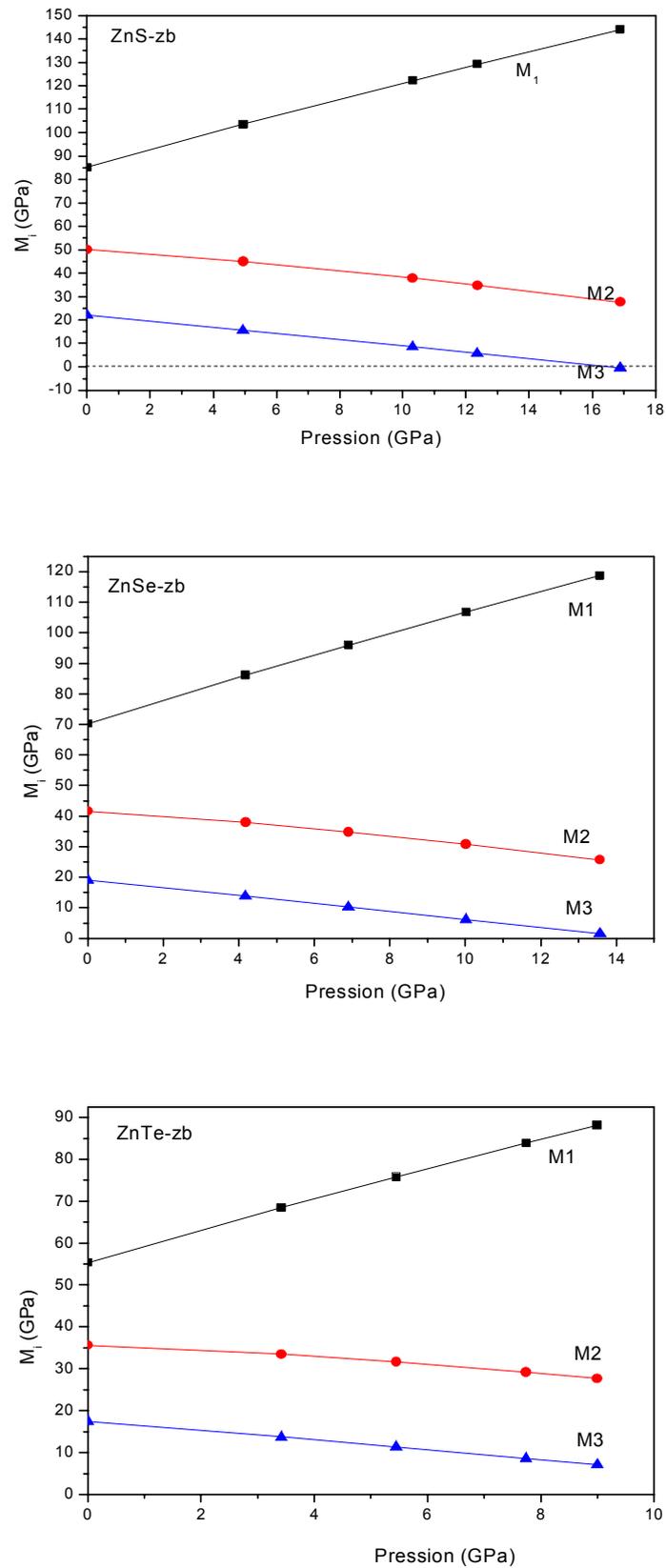
Ainsi, pour une structure hexagonale, la stabilité mécanique sous pression isotrope est jugée par les conditions suivantes [100] :

$$G = C_{44} - P > 0 \dots\dots\dots \text{III.20}$$

$$G' = C_{11} - C_{12} - 2P > 0 \dots\dots\dots \text{III.21}$$

$$K = (C_{33} - P). (C_{11} + C_{12}) - 2(C_{13} + P)^2 > 0 \dots\dots\dots \text{III.23}$$

Pour ZnS , de l'équation (III.20), on constate que G diminue progressivement avec la pression et devient nul quand la pression est égale environ à 22.1GPa et de l'équation (III.21) G' diminue aussi jusqu'à zéro, mais à une pression plus élevée égale 24.92 GPa. L'étude des constantes élastiques obtenues en fonction de la pression pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe nous montre que les critères de Born sont satisfaits, et donc la phase wurtzite est stable dans son domaine de pression. Ces critères sont satisfaits dans la plage de pression de 0 à 22.1 GPa pour ZnS et de 0 à 19.1 GPa pour ZnSe et 0 à 18.38 GPa pour ZnTe. Par conséquent, ZnS, ZnSe et ZnTe sont mécaniquement instables pour des pressions hydrostatiques plus grandes que ces pressions critiques. À partir des constantes élastiques obtenues à haute pression, on peut prévoir qu'il y a une transition de phase de wurtzite à la rocksalt de ZnS , ZnSe et ZnTe qui doit se produire à une pression supérieure à 22.1, 19.1 et 18.38 GPa, respectivement.

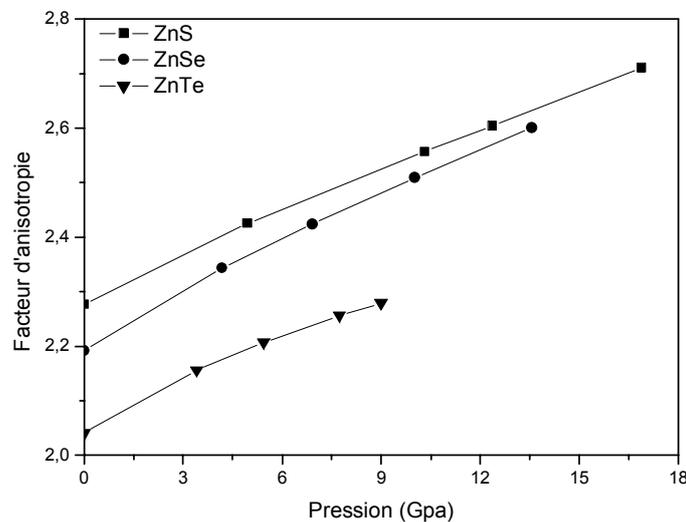


**Figure III.21:** Variation des critères de stabilité structurale généralisés en fonction de la pression hydrostatique pour les composés ZnX( X: S, Se, Te) dans la phase zinc-blende.

### III.5.3.4 Variation de l'anisotropie élastique

Pour étudier l'effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie élastique de ZnS, ZnSe et ZnTe, nous avons calculé la variation du coefficient d'anisotropie  $A$  (le rapport de Zener) qui dépend de  $C_{44}$  et  $C_s$  en fonction de la pression. Le comportement de  $A$  sous pression pour ces composés dans la phase zinc-blende est illustré sur la figure III.22. Les trois matériaux présentent un comportement relativement similaire pour  $A$ . L'augmentation de la pression appliquée provoque la croissance de la valeur du coefficient  $A$ , indiquant ainsi que la pression peut induire une augmentation de l'anisotropie dans les trois systèmes étudiés.

Puisque le facteur d'anisotropie  $A$  est toujours supérieur à 1 dans la gamme de pression d'étude, les directions  $\langle 111 \rangle$  sont les plus dures dans la phase zinc-blende.



**figure III.22:** Evolution des facteurs d'anisotropie en fonction de la pression pour les composés ZnS, ZnS and ZnTe dans la phase zinc-blende

L'anisotropie élastique pour un cristal hexagonal peut être décrite par [102] :

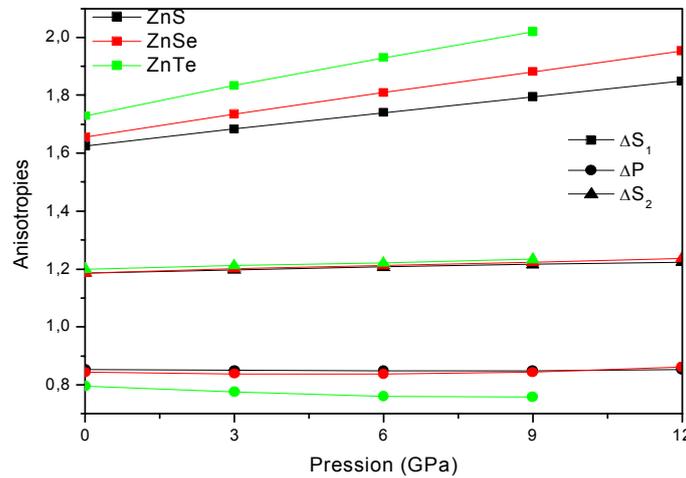
$$\Delta P = C_{33}/C_{11} \quad \Delta S_1 = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13})/4C_{44} \quad \Delta S_2 = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \dots \dots \dots \text{III.24}$$

Où  $\Delta P$ ,  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$  représentent les anisotropies de l'onde de compression et deux ondes de cisaillement, respectivement.

Nous avons calculé la variation des coefficients d'anisotropies  $\Delta P$ ,  $\Delta S_1$  et  $\Delta S_2$  en fonction de la pression. Le comportement de ces coefficients sous pression pour les trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase wurtzite est illustré sur la figure III.23.

Comme on peut le voir sur la Fig. III.23, il semble que  $\Delta P$  et  $\Delta S_2$  n'ont signalé aucun changement sous pression pour les trois composés. Cependant, nous pouvons observer que  $\Delta S_1$

augmente légèrement avec l'augmentation de la pression ce qui suggère que le  $\Delta S_1$  l'anisotropie élastique en cisaillement augmente avec la hausse de la pression appliquée. Indiquant ainsi que la pression peut induire une augmentation de l'anisotropie de l'onde de cisaillement dans les trois systèmes étudiés.



**Figure III.23** Evolution des facteurs d’anisotropie en fonction de la pression pour les composés ZnS, ZnS and ZnTe dans la phase wurtzite.

### III.5.4 Les propriétés Piézoélectriques

La découverte expérimentale de la piézo-électricité date de 1880. Ce sont les frères Pierre et Jacques Curie qui ont été les premiers à observer que: "certains cristaux, lorsqu'ils sont soumis à une pression, dans des directions particulières, voient apparaître des charges positives et négatives sur certaines portions de leur surface. Ces charges sont proportionnelles à la pression et disparaissent quand la pression cesse". La piézo-électricité est donc un phénomène réversible. Actuellement l'introduction de la piézo-électricité dans les hétérostructures de semi-conducteurs donne des espoirs très intéressants pour le développement des modulateurs optiques et pour le traitement optique de l'information [103].

#### III.5.4.1 les constantes piézoélectriques à pression nulle

La piézo-électricité est représentée par un tenseur de trois rangs,  $e_{ijk}$  qui relie la déformation  $\epsilon$  et la polarisation P dans un cristal :

$$P_i = e_{ijk} \epsilon_{jk} \dots\dots\dots\text{III.25}$$

En utilisant les notations matricielles, on a la relation:

$$P_i = \sum e_{ij} \epsilon_j \dots\dots\dots\text{III.26}$$

Les piézoélectriques composantes du tenseur  $e_{ij}$  ont été calculées à partir des deuxièmes dérivés de l'énergie totale par rapport à la déformation  $\eta$  et le champ électrique  $\zeta$ , qui sont obtenus à

partir de la théorie des perturbations comme suit:

$$e_{ij} = \frac{\partial^2 E}{v_0 \partial \zeta_j \partial n_i} \dots\dots\dots \text{III.27}$$

Les propriétés de symétrie du cristal jouent un rôle important dans la détermination des 18 composants de la représentation matricielle du tenseur. Les différentes symétries possibles sont traitées de manière exhaustive dans la référence [104]. Pour les cristaux cubiques blende de zinc,  $e_{14} = e_{25} = e_{36}$  et tous les autres termes sont nuls. Nos résultats pour cette constante des trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe sont indiqués dans le tableau III.16. Jusqu'ici, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour  $e_{14}$  pour ZnX dans la structure zinc-blende. Cependant, par rapport aux autres valeurs théoriques éditées, nos résultats sont conformes raisonnablement bien à ceux rapportés dans les références [105]. Il est à noter que  $e_{14}$  de ZnS est plus grande que celle de ZnSe et ZnTe. Ceci est étroitement lié à la différence de la polarisabilité électrique entre les atomes de S, Se et Te.

		zinc-blende		Wurtzite	
$e_{ij}$		$e_{14}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$e_{15}$
Nos cal		0.837	-0.160	0.161	-0.105
ZnS	Exp	-	-0.10 <sup>b,c</sup>	0.34 <sup>b,c</sup>	-0.08 <sup>b,c</sup>
	Théo	0.84 <sup>a</sup>	-0.13 <sup>d</sup>	0.18 <sup>d</sup>	-0.13 <sup>d</sup>
Nos cal		0.740	-0.074	-0.011	-0.074
ZnSe	Exp	-	-	-	-
	Théo	0.74 <sup>a</sup>	-	-	-
Nos cal		0.588	-0.005	-0.176	0.012
ZnTe	Exp	-	-	-	-
	Théo	0.43 <sup>a</sup>	-	-	-

a réf. 105, b réf. 106, c réf. 107, d réf. 87

**Tableau III.16:** Les constantes piézoélectriques pour ZnS , ZnSe and ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite.

Les binaires II-VI chalcogénures ZnS et ZnSe et ZnTe se cristallisent dans la structure wurtzite, et ils possèdent trois composantes indépendantes du tenseur piézoélectrique, à savoir  $e_{33}$ ,  $e_{31}$  ( $= e_{32}$ ), et  $e_{15}$  ( $= e_{24}$ ). Les  $e_{ij}$  calculé sont reportés dans le tableau III.16 et sont comparés avec des mesures expérimentales [106,107] et des données théoriques précédentes [87], qui ne sont disponibles que pour ZnS. L'accord entre nos résultats et ceux de Catti et al. [87] semble être raisonnable. La même conclusion peut être tirée lorsque l'on compare nos résultats avec l'expérience, Sauf pour  $e_{33}$  de ZnS, un peu plus grande différence entre nos résultats et l'expérience peut être notée. Il est à noter que  $e_{33}$  de ZnS est plus grande que celle de ZnSe et ZnTe. Ceci est étroitement lié à la différence de la polarisabilité électrique entre les atomes de S, Se et Te.

### III.5.4.2 La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression

La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression est représentée graphiquement sur la figure III.24 et la figure III.25 pour la phase zinc-blende et wurtzite respectivement. Notons que pour la phase zinc-blende, lorsque la pression augmente, la constante piézoélectrique  $e_{14}$  augmente. Pour la phase wurtzite les deux constantes piézoélectriques  $e_{31}$  et  $e_{15}$  diminuent, par contre  $e_{33}$  augmente.

En général les constantes piézoélectriques en fonction de la pression présentent une variation quadratique sous la forme suivante :  $(e_{ij} = (e_{ij})_0 + \alpha P + \beta P^2)$

$\alpha = de_{ij}/dp$  est le coefficient de pression linéaire.

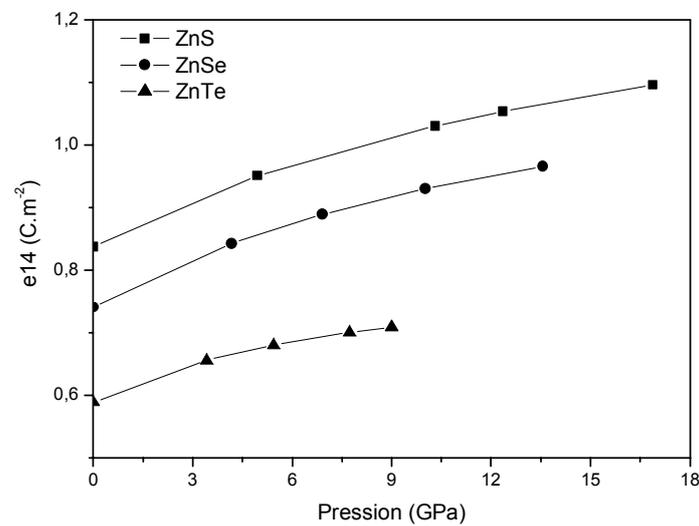
$\beta = d^2e_{ij}/dp^2$  est le coefficient de pression quadratique.

Les premières (linéaires) et secondes (quadratiques.) dérivées de la pression des constantes piézoélectriques de wurtzite ZnS et ZnSe et ZnTe sont présentées dans le tableau III.17.

Par manque de données à la fois expérimentales et théoriques dans la littérature pour  $\alpha$  et  $\beta$  pour la phase zinc-blende et wurtzite, les calculs se présentent donc comme des prévisions fiables pour les dérivés de pression des constantes piézoélectriques de ces matériaux.

Matériaux	Phases	zinc-blende	Wurtzite		
	$e_{ij}$	$e_{14}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$e_{15}$
ZnS	$\alpha(Cm^{-2}.GPa^{-1})$	0.024	-0.018	0.032	-0.015
	$\beta(Cm^{-2}.GPa^{-2})$	$-5476 \cdot 10^{-4}$	$3.936 \cdot 10^{-4}$	$-8.70910^{-4}$	$4.045 \cdot 10^{-4}$
ZnSe	$\alpha(Cm^{-2}.GPa^{-1})$	0.026	-0.019	0.034	-0.017
	$\beta(Cm^{-2}.GPa^{-2})$	$-7.430 \cdot 10^{-4}$	$4.611 \cdot 10^{-4}$	-0.001	$4.883 \cdot 10^{-4}$
ZnTe	$\alpha(Cm^{-2}.GPa^{-1})$	0,023	-0.017	0.027	-0.013
	$\beta(Cm^{-2}.GPa^{-2})$	-0.001	$6.262 \cdot 10^{-4}$	-0.0012	$6.045 \cdot 10^{-4}$

**Tableau III.17:** Les coefficients de pression des constantes piézoélectriques pour ZnS, ZnSe and ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite.



**Figure III.24:** La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression dans la phase zinc-blende.

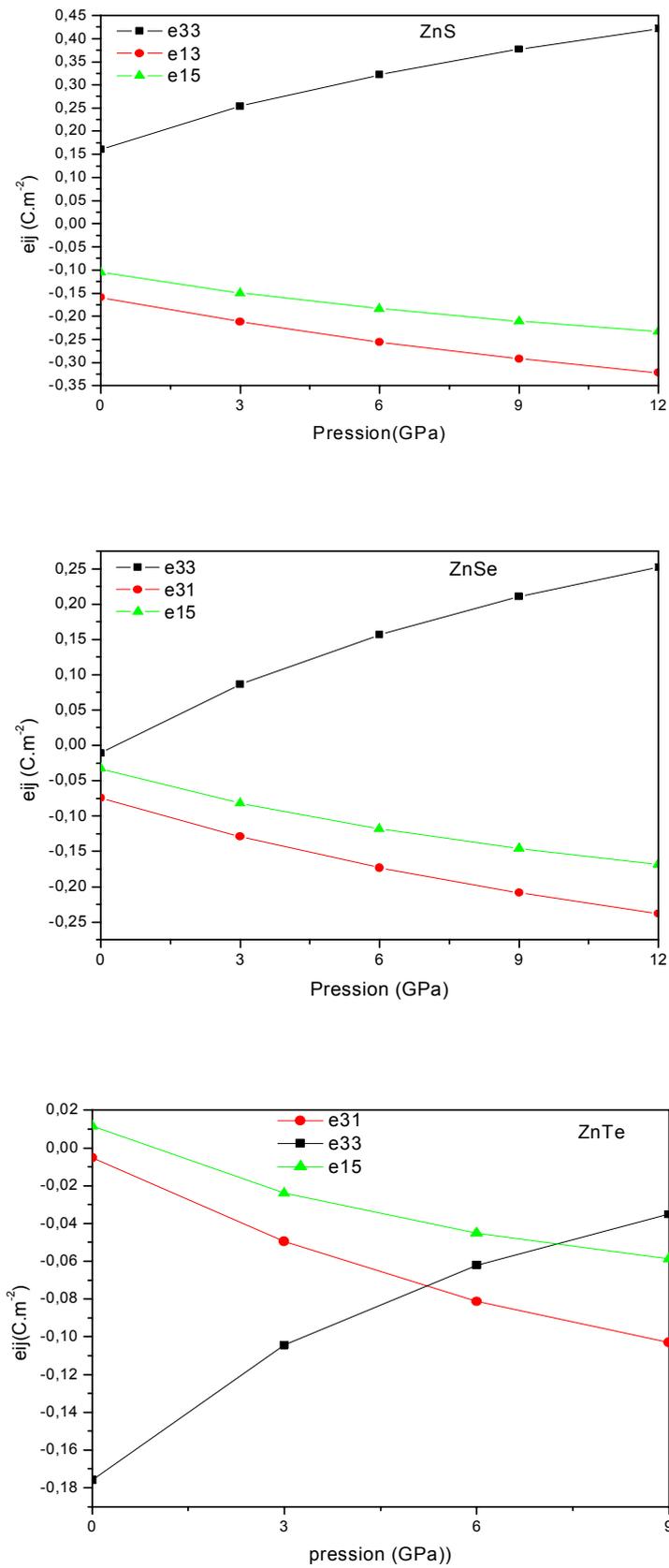


Figure III.25: La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la pression dans la phase wurtzite.

## III.6 Propriétés thermodynamiques du ZnX (X = S, Se et Te)

### III.6.1 Introduction

Le mot thermodynamique est apparu vers les années 1850. C'est en effet au 19<sup>ème</sup> siècle que s'est développée cette science sous l'impulsion des savants tels que Laplace, Carnot Clausius, et bien d'autres. Le développement de cette science durant la 19<sup>ème</sup> siècle a accompagné le développement des divers moteurs thermiques. La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

Il est connu que les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quanta d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons).

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de ZnS, ZnSe et ZnTe, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye [110, 111]. Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ( $E(V)$ ) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à  $P = 0\text{GPa}$  et  $T = 0\text{K}$ , et de dériver leurs propriétés en fonction de la température à partir des relations thermodynamiques standards.

Les calculs par ABINIT [2] sont effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) [112, 113] combinée à la méthode des pseudopotentiels avec une base d'ondes planes (PPW). Cela est fait à l'aide du calcul auto-cohérent de la fonction qui répond à une perturbation définie par l'application d'un champ électrique ou d'un déplacement d'ions. Dans nos calculs, nous avons utilisé la forme proposée par Perdew and Wang [114] utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA). L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points-k spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst et Pack [115] où le nombre de points-k utilisé est  $6 \times 6 \times 6$  et  $8 \times 8 \times 6$  pour la phase zinc-blende et wurtzite respectivement, et l'énergie de coupure  $E_{\text{cut}}$  est fixée à 70 Hartree (1Hartree=27.211396 eV). Après avoir obtenu les solutions auto-cohérentes des équations (KS), les fréquences des phonons sont obtenues en utilisant la DFPT (Density-functional

perturbation theory) qui permet le calcul de la matrice dynamique de  $q$  vecteurs arbitraires. Nous avons assuré la convergence des fréquences des phonons à  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques des trois composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc-blende et wurtzite. Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1500 K du paramètre de réseau  $a$ , module de compressibilité  $B$ , capacité calorifique à volume constant  $C_V$  et l'entropie  $S$  des trois composés ZnX (X: S, Se, Te). Pour déterminer ces paramètres, on a utilisé le concept des phonons.

La valeur de l'énergie libre de Helmholtz de vibration peut être calculée à partir de l'expression suivante [116, 117]:

$$\Delta F_{\text{vib}}(T) = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{\text{max}}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \dots \dots \dots III.28$$

Et la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  est calculée en utilisant l'expression:

$$C_V(T) = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csc}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \dots \dots \dots III.29$$

L'entropie  $S$  est calculée en utilisant la relation [116]:

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{\text{max}}} \left[ \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \dots \dots \dots III.30$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par maille élémentaire,  $N$  est le nombre de mailles élémentaires,  $\omega_{\text{max}}$  est la plus grande fréquence des phonons,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\omega$  est la fréquence des phonons,  $g(\omega)$  est la densité d'états des phonons, avec :

$$\int_0^{\omega_{\text{max}}} g(\omega) d\omega = 1 \dots \dots \dots III.31$$

### III.6.2 Les propriétés des phonons

La vibration atomique peut être exprimée comme énergie où la nature onduleuse de l'énergie. À 0 K, les atomes ont l'énergie minimale. Quand la chaleur est fournie au matériau, les atomes gagnent de l'énergie thermique et vibrent à une amplitude et une fréquence particulière. Cette vibration produit une onde élastique appelée un phonon. L'énergie du phonon peut être exprimée en fonction de longueur d'onde où la fréquence, à peu près de la même façon que celle d'un photon, en utilisant la relation de Planck ( $E = h\omega = \frac{hc}{\lambda}$ ). Ainsi, le matériau va gagner ou perdre de la chaleur en gagnant ou en perdant des phonons.

#### III.6.2.1 Les courbes de dispersion et des densités des états (DOS)

Les phonons sont des excitations élémentaires importantes pour la caractérisation d'échantillon standard au moyen de la spectroscopie de Raman ou la réflectivité infrarouge. Ainsi, une caractérisation des dispersions de phonon et des densités des états (DOS) pour l'étude des matériaux est souhaitable. En utilisant la DFPT, nous calculons les constantes de force interatomique de ZnS, ZnSe et ZnTe dans la phase zinc blende et la phase wurtzite. Ces constantes de force rapportent les courbes de dispersion de phonons prévues, représentées sur la figure III.30, pour la phase zinc blende et la figure III.31 pour la phase wurtzite, le long de plusieurs directions de symétrie de la première zone de Brillouin à pression nulle. Les DOS, densité d'état, correspondant à chacun des composés sont également présentés dans ces figures.

##### a/ La structure zinc blende

Nous remarquons d'après la figure III.26 que pour la phase zinc-blende, les trois courbes de ZnX (X=S, Se, Te) sont pratiquement identiques et stables (car les fréquences sont toutes positives) et possèdent une forme semblable à ceux trouvées dans les différents travaux théoriques Yu et al. [122]. nous observons également que les branches acoustiques des phonons sont bien séparées des branches optiques par un grand gap, qui n'est pas le cas dans la structure de ZnSe. L'espace entre les branches, vue dans les courbes de densité des états des phonons, DOS, est plus grand pour le composé ZnS que celui de ZnTe et disparaît complètement pour le ZnSe et cela est dû parce que la masse d'atome de Zn et celle de Se sont presque identiques.

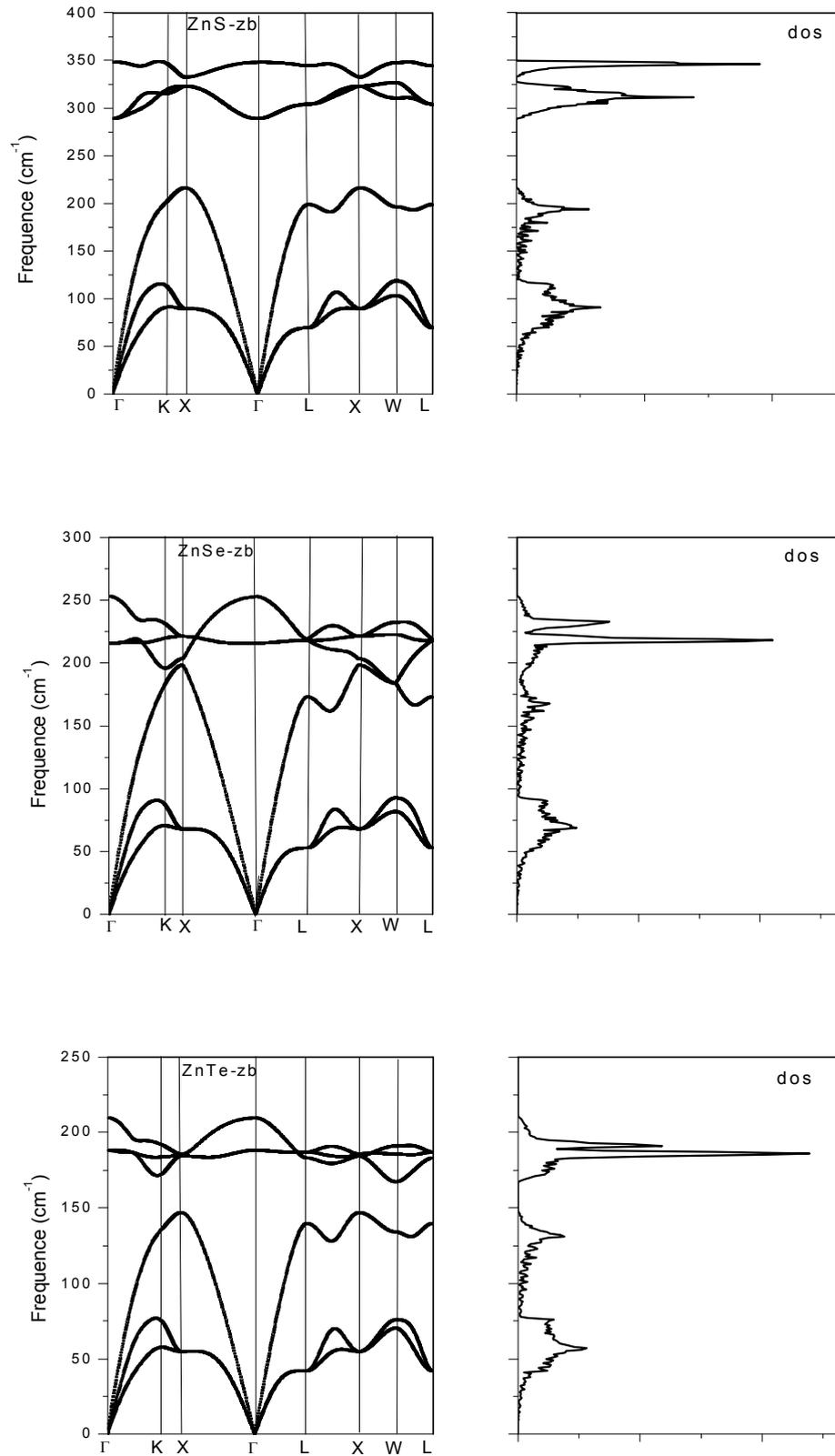
Par ailleurs, nous observons deux pics dans la gamme acoustique pour ZnS et ZnTe dus à

une grande différence de masse entre les atomes de S(ou Te) et ceux de Zn.

Le pic pointu dans la courbe de densité d'état des phonons pour ZnSe et ZnTe résulte de la planéité due à la branche TO. Il y a un développement d'espace libre du pic LO dans le DOS pour ZnS dû à la planéité de la branche LO le long des directions de  $\Gamma$ -X et de L- $\Gamma$ .

Les courbes DOS peuvent être divisés en deux régions distinctes: la région à basse fréquence (inférieure à  $217 \text{ cm}^{-1}$  pour ZnS et à  $147 \text{ cm}^{-1}$  pour ZnTe) et la région à haute fréquence (supérieure à  $289 \text{ cm}^{-1}$  pour ZnS et à  $168 \text{ cm}^{-1}$  pour ZnTe). La première appartient aux modes des phonons acoustiques tandis que la seconde résulte de modes de phonons optiques. Dans la région de basse fréquence, la principale contribution à DOS vient du sous-réseau Zn pour ZnS et de celui Te pour ZnTe, alors que dans la région de haute fréquence, il vient du mouvement des atomes de S, Zn pour ZnS et ZnTe respectivement. ( $m_S < m_{Zn}$ ,  $m_{Te} > m_{Zn}$ )

Le tableau III.18 démontre les fréquences des modes optiques au point  $\Gamma$ , on remarque que les valeurs de ces deux fréquences diminuent en fonction de nombres atomiques S, Se et Te. Les résultats obtenus à  $P=0$  pour ZnSe ( $\omega_{LO}=215 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_{TO}=252 \text{ cm}^{-1}$ ) sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux des références [124, 125], et en très bon accord avec les résultats de la simulation reportée dans la référence [129]. Pour les composés ZnS et ZnTe, on n'a pas des données expérimentales disponibles pour la branche LO. Les valeurs de ces fréquences pour ZnS sont  $288$  et  $347 \text{ cm}^{-1}$  qui sont en très bon accord avec celles des références [126, 127]. Pour ZnS et ZnTe la valeur de fréquence de mode TO est  $288$  et  $188 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, ce qui montre qu'elles sont supérieures à celles des résultats expérimentaux de référence [123].



**Figure III.26** Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure zinc-blende.

Matériau	ZnS	ZnSe	ZnTe	Référence
TO	288	215	188	Nos Cal
	276 <sup>a</sup>	213 <sup>b</sup> , 204 <sup>c</sup>	177 <sup>a</sup>	Exp
	278 <sup>d</sup> , 289 <sup>e</sup>	216 <sup>h</sup> , 217 <sup>h</sup>	202 <sup>e</sup> , 181 <sup>i</sup>	Théo
LO	347	252	209	Nos Cal
	-	252 <sup>c</sup>	-	Exp
	348 <sup>f</sup> , 351 <sup>g</sup>	252 <sup>h</sup> , 258 <sup>h</sup>	210 <sup>e</sup> , 206 <sup>g</sup>	Théo

a réf. 123, b réf. 124, c réf. 125, d réf. 122, e réf. 126, f réf. 127, g réf. 128, h réf. 129, i réf. 130

**Tableau III.18:** les fréquences de différents modes pour la structure zinc-blende, en  $\text{cm}^{-1}$

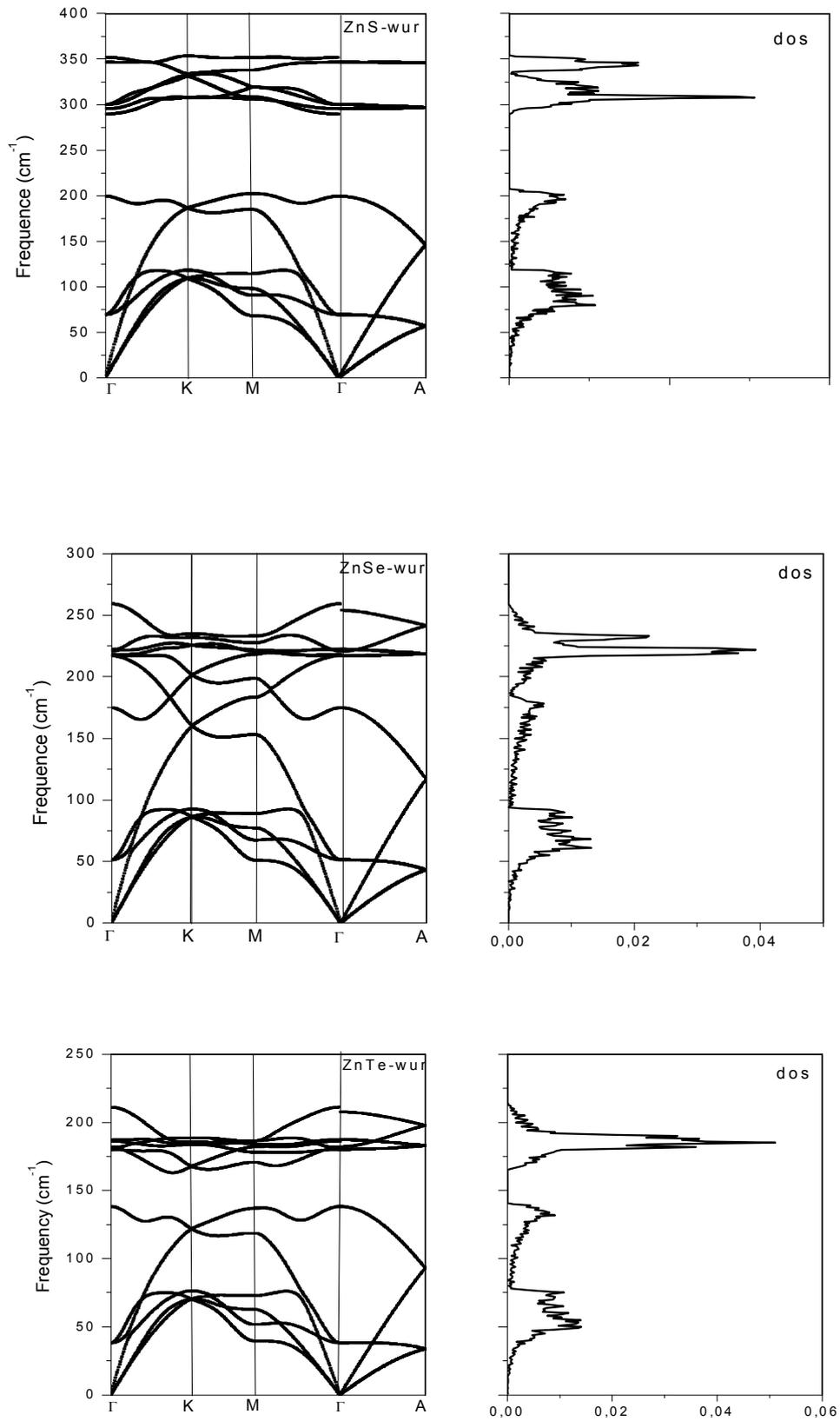
### b/ La structure wurtzite

La phase wurtzite est aussi stable du fait de l'absence de fréquences négatives. On remarque cette fois que les modes acoustiques et les trois modes optiques les plus bas sont séparés des autres six branches optiques pour ZnS et ZnTe, ce qui n'est pas le cas du ZnSe (figure III.27). En outre, on observe une discontinuité dans la dispersion des modes optiques au point  $\Gamma$ . Cette discontinuité due à la nature de l'interaction de Coulomb dans la polaire II-VI et de l'anisotropie de la structure wurtzite. Seuls quatre modes peuvent être vus au point A.

Plusieurs distinctions entre les courbes de dispersion de phonons de la phase zinc-blende et wurtzite peuvent être notées revenant aux différentes forces des forces élastiques et du degré de l'ionicté des ZnX(X=S, Se, Te) zinc-blende et ZnX wurtzite.

Le pic apparent dans le DOS de ZnS issu principalement de la planéité du mode  $A_1(TO)$  et  $E_1(TO)$ . Pour ZnSe le grand pic issu principalement de la planéité des deux modes  $E_2^h$  et  $B_1^h$ .

Le tableau III.19 représente les fréquences du centre de zone, qui sont  $E_2^l, B_1^l, A_1(TO), E_1(TO), E_2^h, B_1^h, A_1(LO), E_1(LO)$  qui, dans notre calcul, ont les valeurs suivantes, 69, 199, 289, 295, 299, 299, 346 et 351  $\text{cm}^{-1}$  pour ZnS, 51, 174, 217, 218, 220, 222, 254 et 259  $\text{cm}^{-1}$  pour ZnSe, 38, 140, 182, 184, 188, 190, 110 et 111  $\text{cm}^{-1}$  pour ZnTe. Pour les composés ZnS, ZnSe et ZnTe. On n'a pas des données théoriques et expérimentales disponibles.



**Figure III.27:** Courbes de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure wurtzite.

Matériau	ZnS	ZnSe	ZnTe
$E_2^l$	69	51	38
$B_1^l$	199	174	140
$A_1(\text{TO})$	289	217	182
$E_1(\text{TO})$	295	218	184
$E_2^h$	299	220	188
$B_1^h$	299	222	190
$A_1(\text{LO})$	346	254	210
$E_1(\text{LO})$	351	259	211

**Tableau III.19** les fréquences de différents modes pour la structure wurtzite, en  $\text{cm}^{-1}$

### III.6.3 Variation des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

#### III.6.3.1 Paramètre de maille sous température

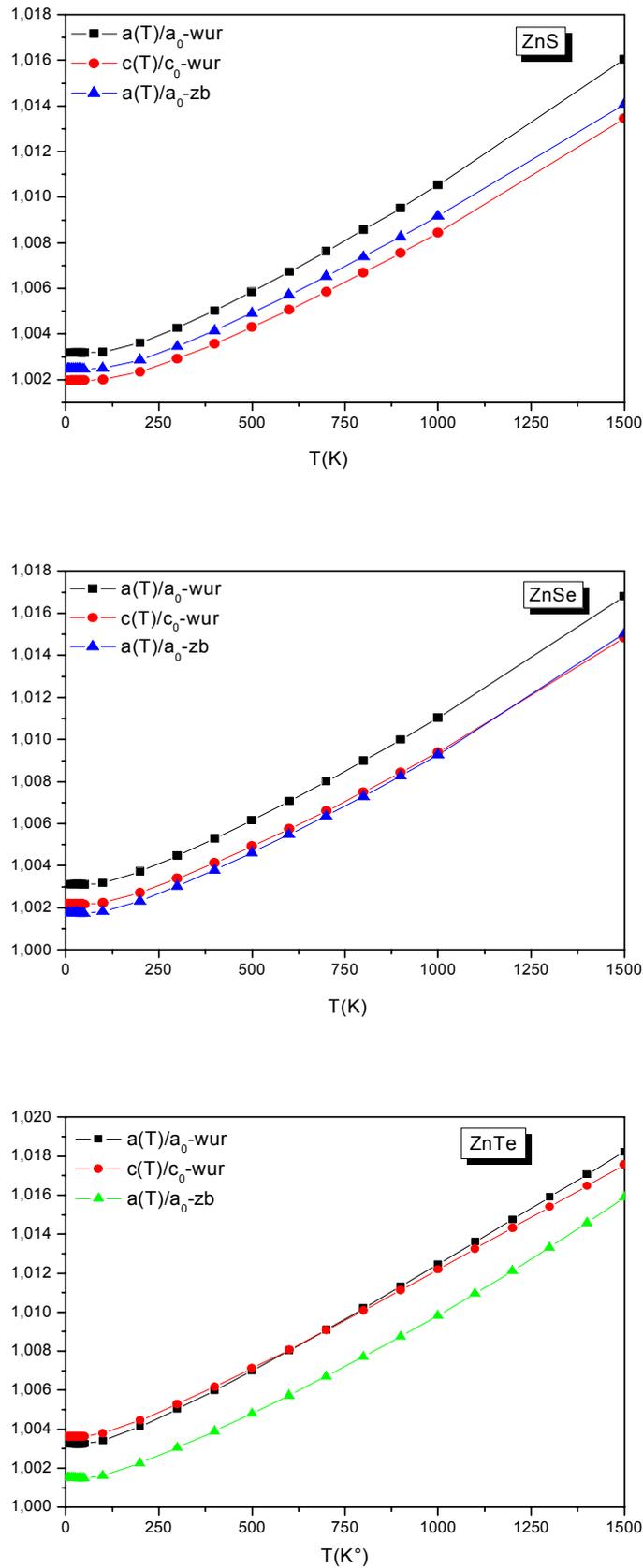
Pour déterminer le paramètre du réseau  $a$  et le module de compressibilité  $\beta_0$  (Bulk modulus) en fonction de la température  $T$ , on ajuste la courbe de l'énergie totale à l'équation d'état de Munaghan, cette équation a la forme suivante [118, 119]:

$$F(T, V(T)) - F(T, V_0) = \frac{B_0(T)V}{B_0'(T)} \left[ \frac{(V_0/V(T))^{B_0'(T)}}{B_0'(T) - 1} + 1 \right] - \frac{B_0(T)V_0}{B_0'(T) - 1} \dots \text{III.32}$$

$F(T)$  est l'énergie libre totale qui est donnée par:

$$F(T) = E_{gs} \Big|_{T=0} + \Delta F_{vib}(T) \dots \text{III.33}$$

Où  $E_{gs}$  est l'énergie ab initio de l'état fondamental du système sous étude,  $T$  est la température et  $V_0$  est le volume de la maille à une pression nulle et  $V(T)$ ,  $B_0(T)$  et  $B_0'(T)$  sont le volume, le module de compressibilité à une pression nulle et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression, respectivement à la température  $T$ .



**Figure III.28** La variation relative des paramètres de maille de ZnS, ZnSe et ZnTe en fonction de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite

La variation relative des paramètres de maille en fonction de la température pour les composés ZnS, ZnSe et ZnTe dans les deux phases est montrée sur la figure III.28. Nous pouvons remarquer que le paramètre du réseau augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température. Nous pouvons noter à partir de cette courbe, que le paramètre du réseau est presque constant dans l'intervalle de température 0-100 K. La dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de cette température.

Les valeurs de paramètres de maille obtenues à  $T= 300$  K et  $P= 0$  GPa sont égales à 5.348, 5.619 et 6.001 Å pour la phase zinc-blende, et  $a=3.771$ , 3.948 et 4.237 Å et  $c= 6.1855$ , 6.4856 et 6.98 Å pour la phase wurtzite pour ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement.

### III.6.3.2 Module de compression

La figure III.29 montre la variation relative du module de compression avec la température pour ZnS, ZnSe et ZnTe. Nous notons à partir de cette figure que le module de compression décroît graduellement en fonction de la température. Pour des températures  $T \geq 100$  K, le module de compression  $\beta_0$  de ZnS et ZnSe décroît linéairement avec l'augmentation de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite, pour ZnTe la diminution dans la phase zinc-blende est presque linéaire, ce comportement est différent de celui dans le cas de wurtzite où la variation est non linéaire. La décroissance du module de compression avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés résultantes de l'augmentation de la température.

A température  $T= 300$  K et pression  $P= 0$  GPa, le module de compression est égal à 80.48, 65.66 et 51.40 GPa pour la phase zinc-blende et 80.79, 66.84 et 51.75 pour la phase wurtzite pour ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement.

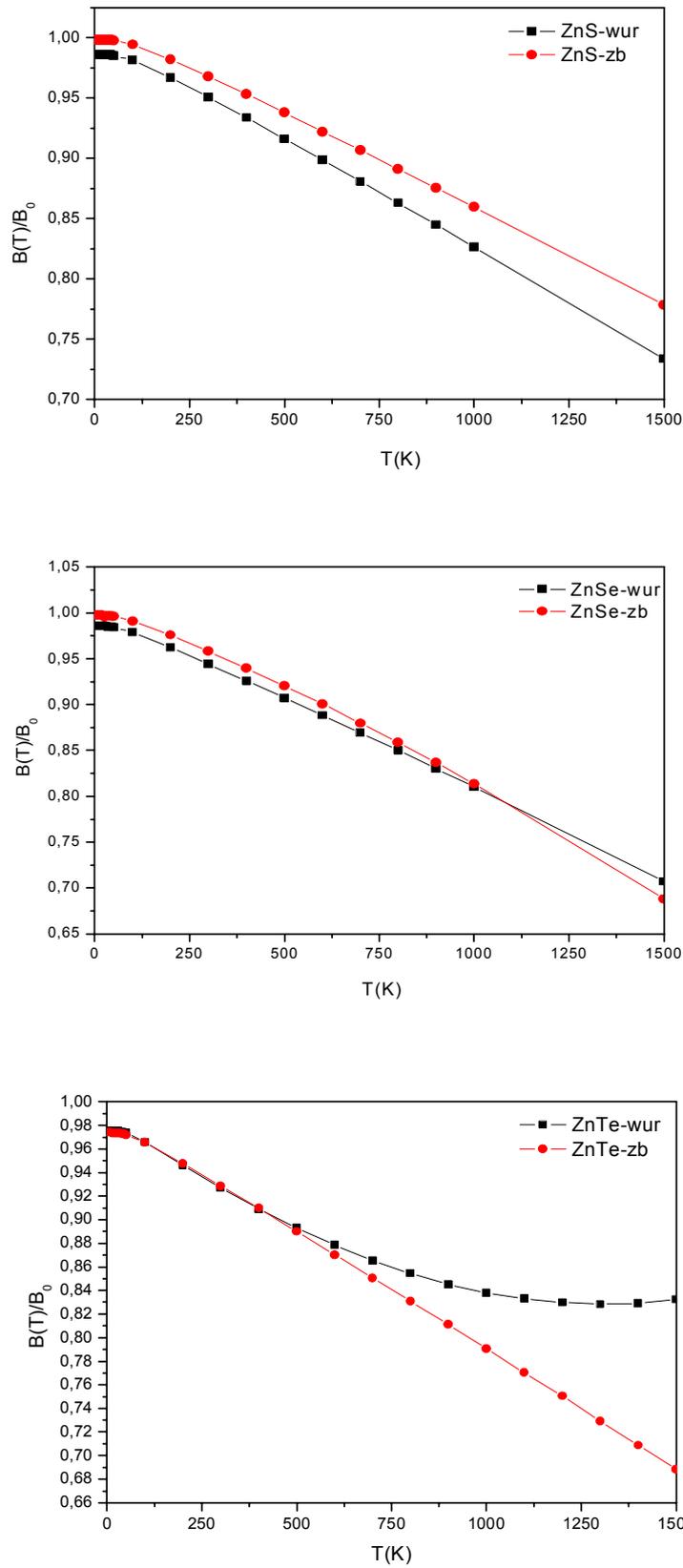
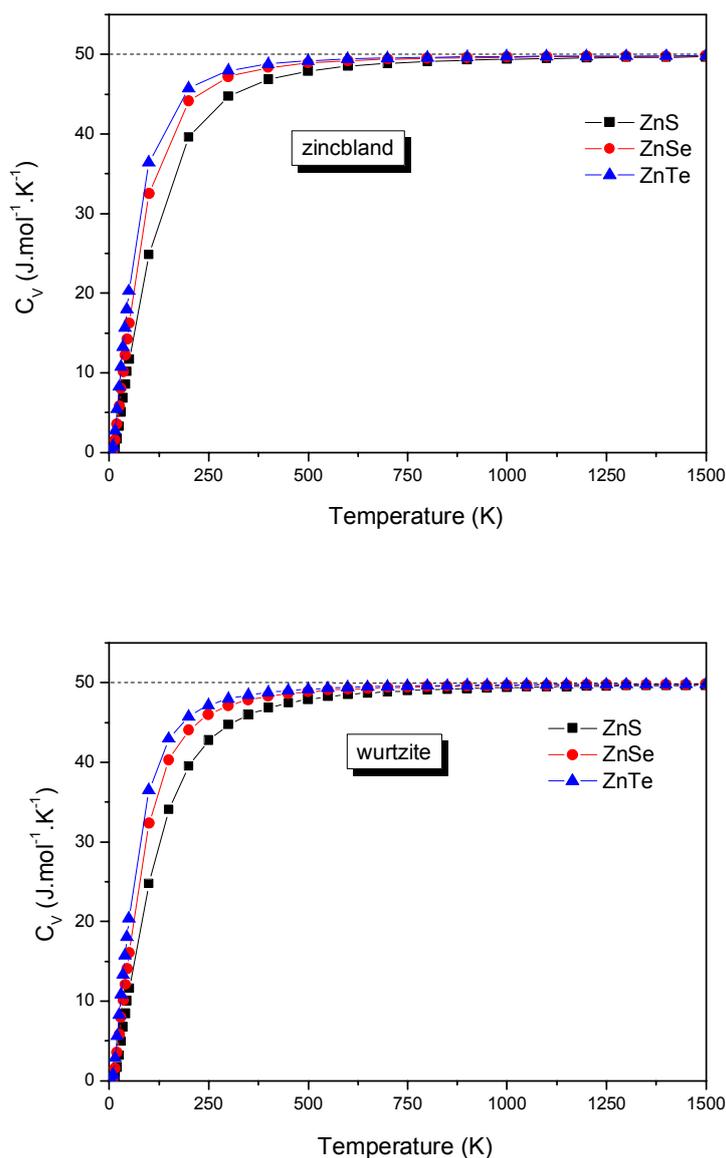


Figure III.29 la variation relative du module de compression  $\beta_0$  de ZnX en fonction de la température pour la phase zinc-blende et wurtzite.

### III.6.3.3 La capacité calorifique à volume constante

La connaissance de la capacité calorifique d'une substance ne fournit pas seulement une donnée essentielle de ses propriétés vibrationnelles mais elle est également nécessaire dans beaucoup d'applications. Pour un solide,  $C_V$  se définit comme la dérivée de son énergie interne  $U$  par rapport à la température à volume constant. La variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  en fonction de la température est schématisée sur la figure III.30 pour les composés ZnS, ZnSe et ZnTe. Il apparaît que  $C_V$  affiche le même comportement sous température pour les trois composés. La capacité calorifique  $C_V$  des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée, à des températures élevées, elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit [120] ( $C_V \approx 3nR \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , pour les solides monoatomiques). D'après ce résultat,  $C_V$  est complètement indépendante de la masse atomique  $M$  ou de la constante de rappel. Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température; ce comportement est commun à tous les solides à haute température indiquant que l'énergie thermique à haute température excite tous les modes de phonons, par contre aux températures suffisamment basses,  $C_V$  augmente rapidement avec  $T$ , elle est proportionnelle à  $T^3$ [121].

Les valeurs de  $C_V$  obtenues à  $T=300 \text{ K}$  et  $P = 0 \text{ GPa}$  sont égales à 44.72, 47.17 et 47.96  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour la phase zinc-blende et 44.70, 47.13 et 47.98  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour la phase wurtzite pour ZnS, ZnSe et ZnTe, respectivement.



**Figure III.30** Changement de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de  $ZnX$  en fonction de la température

### III.6.3.4 L'entropie du système S

Sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. La variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température est présentée sur la figure III.31. Il apparaît que l'entropie affiche le même comportement sous température pour les trois composés. A des températures très basses, nous montrons que  $S$  augmente fortement avec l'augmentation de la température  $T$  pour les trois composés et dans les deux phases zincblende et wurtzite. En fait, à des températures suffisamment basses, les excitations de vibrations

proviennent uniquement de vibrations acoustiques; à des températures élevées, elle augmente lentement et devient plus semblable à un comportement sous-linéaire (l'entropie proportionnelle à  $T^\alpha$ ,  $\alpha < 1$ ).

Les valeurs calculées de l'entropie à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa sont égales à 58.04, 71.78 et 80.86  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour la phase zinc-blende et 57.86, 71.5 et 81.07  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour la phase wurtzite pour ZnS, ZnSe et ZnTe respectivement.

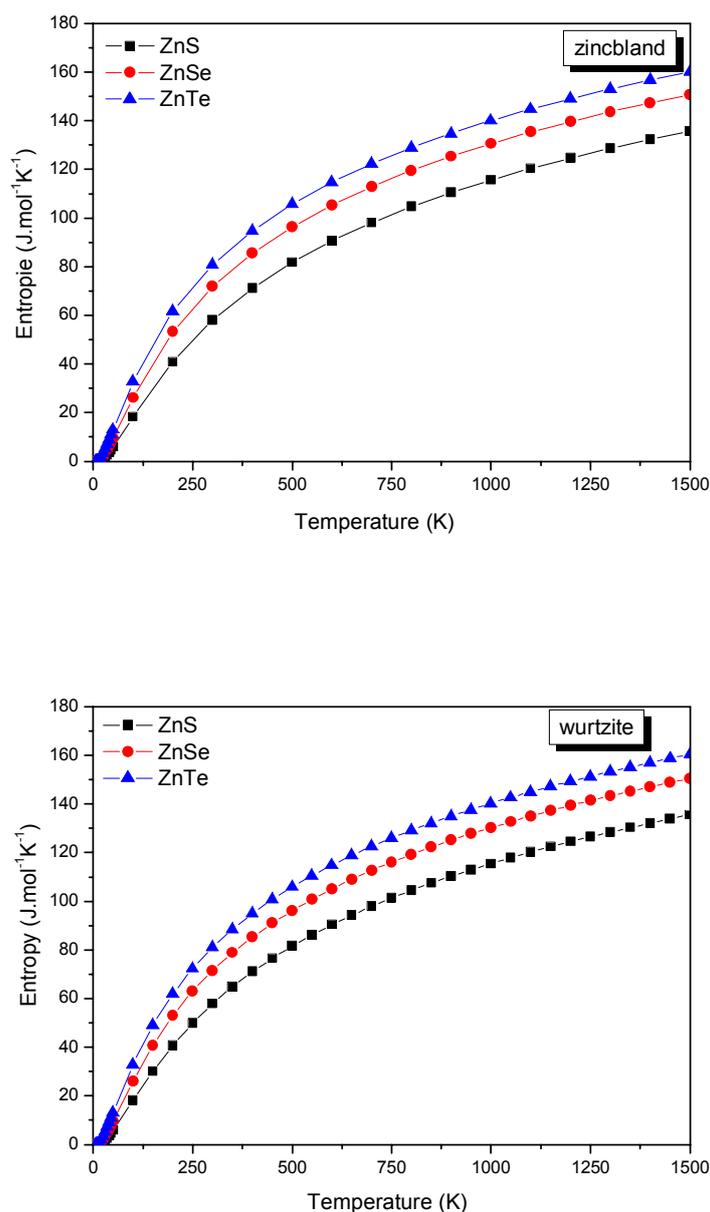


Figure III.31: Variation de l'entropie  $S$  par rapport à la température pour les composés ZnX

---

**Références**

- [1] X. Gonze et al, *Comput.Mater.Sci* 25(2002)478.
- [2] ABINIT: First Principe approach to material and nanosystem properties, *Computer Physics communications* 180 (2009) 2582.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* 136 (1964) B864
- [4] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45 (1980) 566
- [5] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev B* 23 (1981) 5048
- [6] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev B* 43 (1991) 1993
- [7] [www.abinit.org](http://www.abinit.org)
- [8] F.D. Murnaghan, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30 (1944)244.
- [9] Y.N Xu, W.Y. Ching, *Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals*, *Physics Review B* 48 (1993) 4335.
- [10] M. Bilge, S. Özdemir Kart, H.H. Kart, T. Cagin, *Mechanical and electrical properties of ZnS under pressure*, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 31(2008)30.
- [11] E.C. Hu, L.L. Sun, Y.Z. Zeng, R.X. Chen, *Pressure temperature induced phase transition of ZnS from first-principles calculations*, *Chinese Physics Letters* 25 (2008)675.
- [12] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors*, *Physics Review B* 42 (1992) 10086.
- [13] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, *Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 2183.
- [14] J. Zhao, *First-principles study of atomic nitrogen solid with cubic gauche structure*, *Physics Letters A* 360 (2007) 645.
- [15] M. Bilge, S.O. Kart, H.H. Kart, *B3-B1 Phase Transition and Pressure Dependence of Elastic Properties of ZnS*, *Materials Chemistry and Solids*, 2008.
- [16] R. Chen, X.F. Li, L.C. Cai, J. Zhu, *Pressure induced phase transition in ZnS* *Solid State Communications* 139 (2006)246.
- [17] J.E. Jaffe, R. Randey, M.J. Seel, *Ab initio high-pressure structural and electronic properties of ZnS*, *Physics Review B* 47 (1993) 6299.
- [18] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, *Electronic and structural properties of zinc chalcogenides ZnX (X=S, Se, Te)*, *Journal of Alloys Compounds* 359 (2003) 22.

- 
- [19] S. Desgreniers, L. Beaulieu, I. Lepage, Phys. Rev. B 61 (2000) 8726.
- [20] H. Hakan Gürel, Özden Akinci, Hilmi Ünlü, Journal of Superlattices and Microstructures 51 (2012) 725.
- [21] Z. Nourbakhsh, Structural, electronic and optical properties of ZnX and CdX compounds (X = Se, Te and S) under hydrostatic pressure, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698.
- [22] K. Wright, J.D. Gale, Phys. Rev. B 70 (2004) 035211.
- [23] B. N. Brahmi, A. E. Merad, M. R. Boufatah, propriétés électroniques du ZnX (X=S, Se, Te) via des approximations quantiques etude par la fonctionnelle de la densité, CNPA VIII, Béjaia 11-13 novembre 2008.
- [24] Sun-Ghil Lee and K.J.Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, Phys review B Vol 52(1995) 3.
- [25] M.-Z. Huang, W.Y. Ching, Phys. Rev B 47 (1993) 9449.
- [26] So.J. Yun, G. Lee, J.S. Kim, S.K. Shin, Y.-G. Yoon, Solid State Commun 137 (2006) 332.
- [27] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie, Phys. Rev B 50 (1994)10780.
- [28] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties, Springer-Verlag, Berlin, 2001 (Chapter 7).
- [29] F. El Haj Hassan, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, Phys. Rev. B 73 (2006) 195202.
- [30] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, Phys. Rev B 53 (1996) 11425.
- [31] A. Qteish, A. Muñoz, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 1705.
- [32] V.I. Smelyansky, J.S. Tse, Phys. Rev B 52 (1995) 4658.
- [33] N. Lakshmi, N.M. Rao, R. Venugopal, D.R. Reddy, B.K. Reddy, Mater. Chem. Phys 82 (2003) 764.
- [34] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Comput. Mater. Sci 38 (2006) 29.
- [35] C. Soykan, S. Özdemir Kart, Structural, mechanical and electronic properties of ZnTe polymorphs under pressure, Journal of Alloys and Compounds 529 (2012) 148.
- [36] R. Franco, P. Mori-Sanchez, J.M. Recio, R. Pandey, Phys. Rev. B 68 (2003) 195208.
- [37] K.H. Hellwege, O. Mandelung (Eds.), Semiconductors, Intrinsic Properties of Group IV Elements and III–V, II–VI and I–VII Compounds, Landolt-Bornstein New Series Group III, Vol. 22, Pt a, Springer, Berlin, 1982.
-

- [38] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, *Comput. Mater. Sci* 38 (2006)29.
- [39] O. Madelung (Ed.), *Landolt Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17b, Springer, Berlin, 1982.
- [40] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 30 (1944)244.
- [41] A. Zaoui and W. Sekkal, *Phys. Rev B* 66 (2002) 174106.
- [42] J. A. Majewski and P. Vogl, *Phys. Rev B* 35 (1987) 9666.
- [43] P. Schroer, P. Krueger, and J. Pollmann, *Phys. Rev B* 47 (1993) 6971.
- [44] J. E. Jaffe, R. Pandey and M. J. Seel, *Phys. Rev B* 47 (1993) 6299.
- [45] D. Cherrad, D. Maouche, *Physica B: Condensed Matter*, 405(2010)3862.
- [46] Richet P., “Quelques aspects thermodynamiques de la pression: un outil pour les sciences, J. C. Chervin et J. Peyronneau Eds. CNRS Editions, Paris. (2003) 43.
- [47] M. Uchino, T. Mashimo, T. Kodama, T. Kobayashi, E. Takasawa, T. Sekine, Y. Noguchi, H. Hikosaka, K. Fukuoka, Y. Syono, T. Kondo, T. Yagi, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 827.
- [48] S. Ves, U. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen, M. Cardona, *Phys. Rev B* 42(1990) 9113.
- [49] A. Nazzal, A. Qteish, *Ab initio pseudopotential study of the structural phase transformations of ZnS under high pressure*, *Physics Review B* 53 (1996) 8262.
- [50] Murat Durandurdu, *Pressure-induced phase transition in wurtzite ZnS: An ab initio constant pressure study*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 645.
- [51] A. Qteish, M. Parrinello, *Phys. Rev B* 61 (2000) 6521.
- [52] M. Bilge, S.O. Kart, H.H. Kart, *B3-B1 Phase Transition and Pressure Dependence of Elastic Properties of ZnS*, *Materials Chemistry and Solids*, 2008.
- [53] J.E. Jaffe, R. Randey, M.J. Seel, *Ab initio high-pressure structural and electronic properties of ZnS*, *Physics Review B* 47 (1993) 6299.
- [54] Raje Gangadharan , Vengatachalam Jayalakshmi , Jayaraman Kalaiselvi , Sriramulu Mohan ,Ramaswamy Murugan , Balan Palanivel, *Journal of Alloys and Compounds* 359 (2003) 22.
- [55] S. Desgreniers, L. Beaulieu, I. Lepage, *Phys. Rev B* 61 (2000) 8726.
- [56] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995)545.
- [57] F. Ali Sahraoui, S. Zerroug, L. Louail, D. Maouche, *Effect of pressure on the structural and elastic properties of ZnS and MgS alloys in the B3 and B1 phases*, *Materials Letters* 61 (2007) 1978.
- [58] The ABINIT computer code is a common project of the Université Catholique de

- Louvain, Corning Incorporated, and other contributors. Available online at: <http://www.abinit.org>.
- [59] W.H. Strehlow and E.L. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, (1973) 163.
- [60] Sun-Ghil Lee and K.J. Chang, First principles study of the structural properties of MgS, MgSe, ZnS and ZnSe based superlattices, *Phys review B* Vol 52 (1995)3.
- [61] M. Lidner, G.F. Schötz, P. Link, H.P. Wagner, W. Kuhn, W. Gebhardt, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 6401.
- [62] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* 92(2005) 333.
- [63] M. Lindner, G.F. Schötz, P. Link, H.P. Wagner, W. Khun, W. Gebhardt, *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992) 6401.
- [64] O. Maksimov, M.C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett* 79 (2001) 782.
- [65] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, *Computational Materials Science* 38 (2006) 29.
- [66] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 2001 (Chapter 7).
- [67] Z. Nourbakhsh, *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 698.
- [68] Yong-Nian Xu, W.Y. Ching, *Physical Review B* 7(1993)48.
- [69] See review by W. Paul, *Proceeding of the International Symposium on Physical Properties of Solids Under High Pressure (CERN. Paris, 1970)*, p.199, and references there in.
- [70] W. Paul, in *High Pressure in Semiconductor Physics*, edited by T. Suski and W. Paul (Academic, San Diego, 1998) p.1.
- [71] S. Ves, U. Schwarz, N.E. Christensen, K. Syassen, M. Cardona, *Phys. Rev B* 42 (1990) 9113.
- [72] K. Reimann, M. Haselhoff, St. Rubenacke, M. Steube, *Phys. Status Solidi (b)* 198 (1996) 71.
- [73] B. Gil, D.J. Dunstan, *Semicond. Sci. Technol* 6 (1991) 428.
- [74] S. Saib, *Etude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des semi-conducteurs à base de nitrogène*, Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2008.
- [75] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys* 65 (2000)107.
- [76] N. Bouarissa, *Europ. Phys. J. B* 26 (2002)153.
- [77] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, *Elastic constants and their measurement* (McGraw-Hill, Inc. 1973 USA).
- [78] KH. Haddadi, *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés*

- antiperovskites de type  $\text{XNCa}_3$ , Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2013.
- [79] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Phys. Rev. B* 43, (1991)7231.
- [80] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud and X. Gonze: *Phys. Rev B* 58 (1998) 6224.
- [81] B.H. Lee, *J. Appl. Phys* 41 (1970) 2988.
- [82] R. Khenata, A. Bouhemadou. *Comput.Mater. Sci* 38 (2006) 29.
- [83] H.Y. Wang, J. Cao, X.Y. Huang, J.M. Huang.*Condensed Matter Physics* 15(2012)1.
- [84] Jiajin Tan, Guangfu Ji, Xiangrong Chen, Liang Zhang, Ya Wen. *Comput. Mater. Sci* 48 (2010) 796.
- [85] C.F.Cline, H.L.Dunegan, G.W.Henderson, *J.Appl.Phys* 38(1967)1944.
- [86] N.Uchida, S.Saito, *J.Appl.Phys*43(1972)971.
- [87] M.Catti, Y.Noel, R.Dovesi, *J.Phys.Chem.Solids* 64(2003)2183.
- [88] C.X.-Rong, H.Cui-E,Z.Z.-Yi, C.L.-Cang,*Chin.Phys.Lett.*25(2008)1064.
- [89] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc* 36 (1940) 160.
- [90] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [91] Zener C. *Elasticity and anelasticity of metals*. Chicago:University of Chicago Press (1948).
- [92] Newnham Robert E. *Properties of materials; anisotropy, symmetry, structure*. New York: Oxford University Press (2005).
- [93] Lei Hu, Chen-Sheng Lin, Yi Yang, Jin-Feng Chen, Wen-Dan Cheng. *Comput.Mater. Sci* 87 (2014) 248.
- [94] Q.K. Hu, Q.H. Wu, Y.M. Ma, L.J. Zhang, Z.Y. Liu, J.L. He, H. Sun, H.T. Wang, Y.J. Tian, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 214116.
- [95] Y. Cao, J. Zhu, Y. Liu, Z. Lai, Z. Nong, *Physica B* 412 (2013) 45.
- [96] S.F. Pugh, *Philos Mag* 45 (1954) 823.
- [97] R.A. Casali, N.E. Christensen, *Solid State Commun* 108 (1998) 793.
- [98] B.H. Lee, *J. Appl. Phys* 41 (1970) 2988.
- [99] Sidney Yip , J. Li, M. Tang, J. Wang: *Materials Science and Engineering A*317 (2001)236.
- [100] G.V Sin'ko and A. Smirnov: *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 6989.
- [101] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M.L. Cohen, *Phys. Rev B* 55 (1997) 13025.
- [102] G.Steinle-Neumann, L.Stixtude, R.E.Cohen, *PRB* 60(1999)791.
- [103] Régis ANDRE, effet piezoelectrique dans les puits quantiques CdTe/CdMnTe et CdTe/CdZnTe, de l'université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1994.

- 
- [104] J.F.Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford Uni. Press, Oxford, England, 1957).
- [105] Lei Hu, Chen-Sheng Lin, Yi Yang, Jin-Feng Chen, Wen-Dan Cheng, *Computational Materials Science* 87 (2014) 248.
- [106] Landolt-Bornstein, O.Madelung(Ed), *New Series, Group III, Solid State Physics, Low Frequency properties of metallic, piezoelectric, pyroelectric and related constants*, Vol.29b, Springer, Berlin, 1993.
- [107] V.A.Zhdanov, L.A.Brysneva, *sov.Phys.Crystallyr* 19(1974)368.
- [108] S.Saib, N.Bouarissa, P.Rodriguez-Hernandez,A.Munoz,*Europ.phys.J B*73(2011)185.
- [109] S.Saib, N.Bouarissa, P.Rodriguez-Hernandez, A.Munoz,*opt.Mater* 35(2013)2303.
- [110] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun* 158 (2004) 57.
- [111] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev B* 63 (2001) 94107.
- [112] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, *Green's-function approach to linear response in solids*, *Phys. Rev. Lett* 58 (1987) 1861.
- [113] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, *J. Appl. Phys* 103 (2008) 013506.
- [114] J. P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, *Phys. Rev B* 45 (1992) 13244.
- [115] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Special points for Brillouin zone integrations*, *Phys. Rev B* 13 (1976) 5188.
- [116] C. Lee, X. Gonze, *Ab initio calculation of the thermodynamic properties*, *Phys. Rev B* 51 (1995) 8610.
- [117] S. Q. Wang, *A comparative first-principles study of ZnS and ZnO in zincblende structure*, *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 185.
- [118] F. D. Murnaghan, *The compressibility of media under extreme pressures*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.
- [119] C. -L. Fu, K. -M. Ho, *First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to Nb and Mo*, *Phys. Rev B* 28 (1983) 5480.
- [120] Petit, A. T., Dulong, P. L. *Ann. Chim.Phys* 10 (1819) 395.
- [121] Debye, P. *Ann. Phys* 39 (1912) 789.
-

- [122] Y. Yu, H.L. Han, M.J. Wan, T.Cai, T.Gao, *Solid State Sciences* 11 (2009) 1343.
- [123] N. Vagelatos, D. Wehe, J.S. King, *J. Chem. Phys* 60 (1974) 3613.
- [124] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy, K. Kunc, *Phys. Lett A* 36 (1971) 376.
- [125] C.M. Lin, D.S. Chuu, T.J. Yang, W.C. Chou, J.A. Xu, E. Huang, *Phys. Rev B* 55 (1997) 13641.
- [126] B.K. Agrawal, P.S. Yadav, S. Agrawal, *Phys. Rev B* 50 (1994) 14881.
- [127] I.F. Chang, S.S. Mitra, *Phys. Rev* 172 (1968) 924.
- [128] S.S. Mitra, O. Brafman, W.B. Daniels, R.K. Crawford, *Phys. Rev B* 186 (1969) 942.
- [129] I. Hamdi, M. Aouissi, *Phys. Rev B* 73 (2006) 174114.
- [130] D.L. Peterson, A. Petrou, W. Giriat, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, *Phys. Rev B* 33.
- [131] J. Nanda, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes *Chem. Mater* 12 (2000) 1018.
- [132] G.-D. Lee and J. Ihm, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 7622.

### **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons étudié quelques propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés semi-conducteurs II-VI (ZnS, ZnSe et ZnTe) à la pression nulle et sous pression hydrostatique. Et pour arriver à concrétiser notre objectif, nous avons utilisé les méthodes de calculs Ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité « DFPT » qui sont combinées à la méthode des pseudo-potentiels et la méthode des ondes planes. Les équations de Kohn-Sham ont été résolues de manière self-consistante en utilisant dans le code de calcul ABINIT. Nous avons également utilisé dans nos calculs l'approximation de la densité locale « LDA » dans le terme d'échange et de corrélation.

Dans la première partie consacrée aux propriétés structurales c'est-à-dire la détermination du paramètre de maille et du module de compression, nous avons noté une bonne concordance de nos résultats avec les données expérimentales et théoriques antérieures. Les composés à base de zinc ZnS, ZnSe et ZnTe se cristallisent dans la structure zinc-blende et wurtzite à pression nulle. Sous l'effet d'une pression hydrostatique, nous avons montré que ZnS et ZnSe subissent des transitions de phase vers la structure NaCl (rocksalt). Ces transitions apparaissent autour de 13.32 GPa et 11.24 GPa pour la phase zinc-blende et 13.22 GPa et 11.10 GPa respectivement pour la phase wurtzite.

D'un côté, nous avons déterminé la structure électronique des ZnS, ZnSe et ZnTe dans leurs différentes phases. Nos calculs de la structure de bandes à pression nulle dans la phase zinc-blende et wurtzite indiquent la présence d'un gap fondamental direct suivant la direction  $\Gamma$ . D'un autre côté, nous avons trouvé que les trois composés sont des métaux dans la phase rocksalt. Sous pression, le ZnTe présente une transition électronique du gap direct  $\Gamma$ - $\Gamma$  vers le gap indirect  $\Gamma$ -X à 8.15 GPa et  $\Gamma$ -M à 3.26 GPa pour la phase zinc-blende et wurtzite respectivement, sans aucune transformation structurale de phase. La dépendance de pression de la largeur de la bande de valence et de la distribution de la somme de charge de valence a indiqué une diminution du caractère d'ionicté de ZnX sous compression. Les origines des bandes de valences et de conduction ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS).

Par ailleurs, nous avons calculé les constants élastiques de ZnS, ZnSe et ZnTe en phase zinc-blende et wurtzite. Nos calculs ont montré que les trois composés sont caractérisés par une légère anisotropie élastique en cisaillement ; les trois composés sont plus résistifs à la compression comparée au cisaillement. Les valeurs des constantes élastiques, calculées à 0 GPa avec la LDA, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure zinc-blende et wurtzite pour les trois systèmes. Les résultats obtenus pour les modules d'élasticité isotropes ; module de compression  $\beta_0$ , module de cisaillement  $G$  et module de Young  $E$  ont montré la décroissance des valeurs de ces trois paramètres en passant de ZnS à ZnSe à ZnTe. En calculant les rapports  $B/G$  et en se basant sur la suggestion de Pugh, nous avons montré que ZnS, ZnSe et ZnTe doivent être classés comme matériaux malléables. Pour mieux comprendre la stabilité des phases, nous avons calculé les critères de stabilité généralisés pour ces composés sous pression. Nous avons trouvé que le ZnS, ZnSe et ZnTe sont mécaniquement stables dans les deux phases jusqu'à une pression critique de 16.63, 14.83 et 15.21 GPa pour la phase zinc-blende et de 22.1, 19.1 et 18.38 GPa pour la phase wurtzite. Cette pression critique est pratiquement le début de la transition de la phase zinc-blende et wurtzite vers des nouvelles phases structurales.

Les spectres des phonons ont été calculés en utilisant la DFPT. Dans la phase zinc-blende et wurtzite, les courbes de dispersions sont stables pour les trois composés à pression nulle. Ces résultats viennent confirmer le fait que ces trois composés se cristallisent dans la phase zinc-blende et wurtzite dans les conditions normales. Nous avons aussi étudié la variation des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température telles que le paramètre cristallin, le module de compression, l'entropie, et la capacité thermique à volume constant.

Notre contribution à l'étude de cette famille de matériaux n'est que le début pour l'étude de toutes les propriétés que présente cette famille c'est pourquoi nous proposons comme une nouvelle perspective l'étude des propriétés optiques et diélectriques sous condition extrême de cette famille et d'autres matériaux qui apparaissent très intéressants à étudier.

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques de semi-conducteurs ZnX (X : S, Se, Te) à pression nulle et sous pression hydrostatique. Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code abinit qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé également l'approximation de la densité locale (LDA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

Les propriétés structurales (Le paramètre de maille, le module de rigidité et sa dérivée), élastiques ( constantes élastiques, module de cisaillement, le coefficient de Poisson, et le module de Young), et thermodynamiques (Le paramètre de maille, le module de rigidité, Le spectre des phonons et leurs fréquences le long des différentes lignes de symétrie, l'entropie, et la capacité thermique) des composés semi-conducteurs ZnS, ZnSe et ZnTe du type II-VI, ont été calculées. Les résultats de notre simulation ont été interprétés et comparés aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

**Mots clés :** DFT, DFPT, ZnX( X: S, Se, Te), constantes élastiques, thermodynamiques, phonon.

## Abstract :

In this work, we have studied the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the semiconductor ZnX (X : S, Se, Te) under zero pressure and under hydrostatic one, have been investigated by employing first principles methods, using the plane wave pseudo potential calculations (PP-PW) implemented in the abinit package within density functional theory and the local density approximation LDA .

The structural (lattice constant, bulk modulus), mechanical (elastic constant, Young's modulus, isotropic shear modulus, and Poisson's ratio, sound velocities), thermodynamical (phonon dispersion curves and their frquencies, entropy and specific heat) of the ZnS, ZnSe et ZnTe semiconductor compounds, are studied. The results of our simulations are performed and compared to experimental and theoretical results when available.

**Keywords:** DFT, DFPT, ZnX( X: S, Se, Te), Elastic Constant, Thermodynamic, Phonon.

## ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البلورية و الالكترونية و خواص المرونة و الخواص الترموديناميكية لأنصاف النواقل ZnX( X: S, Se, Te) و ذلك تحت ضغط صفر و تحت الضغط الجوي. هذه الحسابات تمت باستخدام برنامج Abinit , ان جميع هذه الدراسات تستند على تقريب الكثافة المحلية LDA المرتبطة بنظرية الكثافة الالكترونية DFT.

لقد قمنا بدراسة الخصائص البلورية (ثابت الشبكة و ثابت المرونة و مشتقه) , خصائص المرونة ( معاملات المرونة و معامل يونغ و معامل بواسون و معامل الاجهاد), الخصائص الترموديناميكية ( ثابت الشبكة و ثابت المرونة بدلالة درجة الحرارة و منحنى التبدد للفتون و توتراتها كذلك الأنتروبي و السعة الحرارية). كما قمنا بمقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة.

الكلمات المفتاحية : DFT, DFPT, ZnX( X: S, Se, Te), معاملات المرونة , الترموديناميك, فونون.