وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR

جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermiques des composés binaires et ternaires à base de Plomb

Option : Physique des Matériaux

Par

Fairouz CHOUIT

DIRECTRICE DE THESE : Chahra SIFI — **Prof. Université de Annaba**

Co-Encadreur : Menouba SLIMANI — **Prof. Université de Annaba**

Devant le jury :

Président : Hocine MERADJI — **Prof. Université de Annaba**

Examinateurs :

Bahri DEGHFEL — **Prof. Université de M'sila**

Miloud IBRIR — **M.C.A. Université de M'sila**

Djamel OMEIRI — **Prof. Université de Skikda**

Membre Invitée :

Zohra CHOUAHDA — **Prof. Université de Annaba**

2018

Remerciements

Je remercie tout d'abords le Bon Dieu tout puissant pour son aide et sa bénédiction.

Ce travail a été réalisé au laboratoire (LPR) du département de physique de l'université d'Annaba. Je remercie vivement, Monsieur **Hocine MERRADJI**, Professeur à l'université d'Annaba qui m'a accueilli au sein de son laboratoire. Ma profonde reconnaissance pour les encouragements, le soutien et l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. Je tiens à le remercier encore une fois de m'avoir honoré de présider ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Madame **Chahra SIFI**, Professeur à l'université d'Annaba qui a dirigé ce travail avec beaucoup de compétence et d'efficacité, en faisant toujours preuve à mon égard de compréhension et de gentillesse. Son expérience, son aide, ses encouragements et ses conseils ont été décisifs dans le développement de ce travail. Un grand merci aussi pour la liberté qu'elle m'a accordé pour exprimer mes idées.

Je remercie mon co-encadrant Madame **Menouba SLIMANI**, professeur à l'université d'Annaba, de m'avoir soutenu et encouragé.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Bahri DEGHFEL** Professeur à l'Université de M'sila pour sa participation à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Miloud IBRIR** Maitre de Conférence de l'université de M'sila qui m'a fait l'honneur de faire partie du jury de ma thèse.

Je remercie également Monsieur **Djamel OMEIRI** Professeur à l'Université de Skikda d'avoir accepté d'évaluer ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Mes remerciements à Madame **Zohra CHOUAHDA**, Professeur à l'université d'Annaba pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire **LPR** et particulièrement Monsieur **Sebti GHEMID** Professeur à l'université d'Annaba pour leurs aide et disponibilité tous le long du travail.

Je présente mes remerciements et ma profonde reconnaissance à **ma famille** et très particulièrement mon **Mari** pour leur soutien et leur encouragement.

Je dédie ce travail à tous ceux qui m'ont

témoigné leur soutien tout au long de

mon parcours universitaire.

ملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية و الحرارية في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) و ذلك باستعمال مقاربة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) للخليط الثلاثي $Pb_{1-x}Sr_xTe$ و $Pb_{1-x}Ba_xTe$.من أجل التراكيز x = 0، 0.125، 0.25، 0.375، 0.5، 0.625، 0.75، 0.875 و 1.لدراسة الخصائص البنيوية تم استخدام تقريبي التدرج العمومي WC-GGA و PBE-GGA بالإضافة إلى هذين التقريبين و لدراسة الخصائص الإلكترونية و الضوئية قمنا باستخدام تقريب التدرج المعمم المحسّن (mBJ) لـ: Johnson و Becke المقترحة حديثا، و ذلك لحساب كمون الترابط و التبادل V_{xc}. كما قمنا باستعمال البرنامج GIBBS لدراسة الخصائص الحرارية الذي يعتمد على النموذج شبه التوافقي لـ Debye.

النتائج المحصل عليها أظهرت تقارب معقول مع النتائج المتاحة المحصل عليها تجريبيا او نظريا.

الكلمات الافتتاحية: نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT)، مقاربة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW)، الخصائص البنيوية، الخصائص الضوئية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الحرارية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optique et thermiques dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) des alliages ternaires $Pb_{1-x}S_xrTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$, pour des concentrations x = 0 , 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 et 1. Afin de calculer les propriétés structurales, nous avons employé les deux approximations du gradient généralisé, la PBE-GGA et la WC-GGA comme terme de potentiel d'échange et de corrélation V_{xc}. D'autre part, pour calculer les propriétés électroniques et optiques, en plus des deux approximations GGA, on a utilisé l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ). Nous avons également utilisé le programme GIBBS pour étudier les propriétés thermiques basées sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Les résultats obtenus montrent une concordance raisonnable avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots clés : DFT, FP-LAPW, propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques, propriétés thermiques.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic, optical and thermal properties in the framework of density functional theory (DFT), using the full potential and linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method of ternary alloys $Pb_{1-x}Sr_xTe$ and $Pb_{1-x}Ba_xTe$, for concentrations x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 and 1. In order to calculate the structural properties, we used two approximations of the generalized gradient, the PBE-GGA and WC-GGA as a term of exchange and correlation potential V_{xc}. On the other hand, to calculate the electronic and optical properties, in addition to the two GGA approximations, the modified potential approximation of Becke and Johnson (mBJ) was employed. We also used the GIBBS program to study thermal properties based on Debye's quasi-harmonic model.

The results obtained show a reasonable concordance with the experimental and theoretical results available.

Key words : DFT, FP-LAPW, structural properties, électronic properties, optical properties, thermal properties.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE III

Tableau	Titre	Page
III.1	Paramètres du réseau *a* des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$	32
III.2	Valeurs du bowing *b* du paramètre de réseau *a* des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$	34
III.3	Module de compressibilité des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ pour différentes concentrations x.	35
III.4	Valeurs de bowing *b* du module de compressibilité B des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$	37
III.5	Gaps énergétiques calculés pour différentes concentrations *x* pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ en utilisant WC-GGA, PBE-GGA et mBJ.	42
III.6	Paramètres du désordre b (bowing) des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique en fonction de la concentration x en utilisant la WC-GGA, PBE-GGA et mBJ	45
III.7	Valeurs de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\mathbf{0})$, comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux	51
III.8	Valeurs de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_{2max}(\boldsymbol{\omega})$, comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux	54
III.9	Indice de Réfraction statique des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ pour différentes compositions *x*.	58
III.10	Valeurs de paramètres cristallins des deux alliages ($Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$) en fonction de x	64
III.11	Valeurs de modules de compressibilité des deux alliages ($Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$) en fonction de x	66
III.12	Valeurs de *Cv* **(**$J.mol^{-1}K^{-1}$) à T=300K et P=0GPa	68
III.13	Valeurs de θ_D **(**K) à T=300K et P=0GPa	69
III.14	Valeurs de l'entropie *S* **(**$J.\ mole^{-1}K^{-1}$) à T=300K et P=0GPa	70

LISTE DES FIGURES

CHAPITE I

Figure	Titre	Page
I.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	15

CHAPITE II

Figure	Titre	Page
II.1	Potentiel « Muffin-Tin »	19

CHAPITE III

Figure	Titre	Page
III.1	Structure NaCl	28
III.2.a	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires PbTe, SrTe et BaTe avec l'approximation : WC-GGA (ligne noir), PBE-GGA (ligne colorée)	31
III.2.b	Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $Pb_{0.5}Sr_{0.5}Te$ et $Pb_{0.5}Ba_{0.5}Te$ avec l'approximation : WC-GGA (ligne noir), PBE-GGA (ligne colorée)	31
III.3	Variation du paramètre cristallin en fonction de la composition x des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$	33
III.4	Variation du module de compressibilité en fonction de la composition x des alliages (a) $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et (b) $Pb_{1-x}Ba_xTe$	36
III.5	Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute symétrie.	38
III.6	Structures de bandes de PbTe, SrTe et BaT en (eV**)** calculées par la WC-GGA et mBJ	39
III.7	Structures de bandes de $Pb_{0.5}Sr_{0.5}Te$ et $Pb_{0.5}Ba_{0.5}Te$ en (eV**)** calculées par la WC-GGA et mBJ	40
III.8	Variation du gap énergétique en fonction de la composition *x*	41
III.9	Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k. En encadré les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée	48
III.10	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$	49
III.11	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Ba_xTe$	50

III.12	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$	52
III.13	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Ba_xTe$	53
III.14	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$	55
III.15	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Ba_xTe$	56
III.16	Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la composition *x* pour les alliages (a) $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et (b) $Pb_{1-x}Ba_xTe$	57
III.17	Variation du paramètre cristallins (a) $Pb_{1-x}Sr_xTe$ (b) $Pb_{1-x}Ba_xTe$ en fonction de la température à différentes pressions pour x=0.25.	63
III.18	Dépendance du module de compressibilité *B* en fonction de la température *T* à différentes pressions pour les alliages (a) $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et (b) $Pb_{1-x}Ba_xTe$	65
III.20	Variation de la chaleur spécifique à volume constant en fonction de la température à une pression nulle	67
III.21	Evolution de la température de Debye en fonction de la température pour les composés binaires PbTe, SrTe et BaTe ainsi que les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ pour x=0.5	69
III.22	Evolution de l'entropie S en fonction de la température pour les composés binaires PbTe, SrTe et BaTe ainsi que les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ pour x=0.5	70

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

ملخص

Résumé

Abstract

Introduction générale **01**

Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Équation de Schrödinger **06**

I.2 L'approximation de Born et Oppenheimer **07**

I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **07**

I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn **08**

I.3.2 Equations de Kohn et Sham **09**

I.3.3 Les approximations **10**

I.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) **10**

I.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) **11**

I.3.3.3 Approximation du potentiel modifié (mBJ) **12**

I.4 La solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule **14**

I.5 La procédure de calcul dans la DFT **14**

Bibliographies **16**

Chapitre II : La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) **18**

II.2 Principe de la méthode LAPW **20**

II.3 Les rôles des énergies de linéarisation **21**

II.4 Le développement en orbitales locales **22**

II.4.1 La méthode LAPW+LO **22**

II.4.2 Méthode APW+lo **23**

II.5 Concept de la méthode FP-LAPW **24**

II.6 Wien2k **24**

Bibliographies **26**

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Détails de calcul 28

III.2 Résultats et discussions 28

III.2.1 Propriétés structurales 29

III.2.1.1 Équation d'état des matériaux 29

III.2.1.2 Paramètre de maille 30

III.2.1.3 Module de compressibilité 34

III.2.2 Propriétés électroniques 37

III.2.2.1 Structures de bandes 38

III.2.2.2 Origine du facteur de désordre 43

III.2.3 Propriétés optiques 45

III.2.3.1 Cadre théorique 46

III.2.3.2 Evolution de la partie réelle de la fonction diélectrique 48

III.2.3.3 Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique 51

III.2.3.4 L'indice de réfraction 54

III.2.4 Propriétés thermiques 59

III.2.4.1 Modèle de Debye 59

Le modèle quasi-harmonique de Debye 60

Loi de Dulong-Petit 62

III.2.4.2 Paramètre de maille 62

III.2.4.3 Module de compressibilité 64

III.2.4.4 La capacité calorifique à volume constant 66

III.2.4.5 Température de Debye 68

III.2.4.6 L'entropie 69

Bibliographies 71

Conclusion générale 75

Introduction Générale

En parallèle au développement technologique important, les cinquante dernières années sont accompagnées d'une révolution remarquable des méthodes de calcul dites *ab initio*, qui ont la particularité de ne dépendre d'aucun paramètre ajustable expérimentalement. Et grâce à l'accroissement rapide et continu de l'outil informatique et le développement de nouveaux algorithmes plus performants, la simulation numérique des propriétés physico-chimiques des matériaux, de tous types et par l'intermédiaire des calculs de structure électroniques, est devenu possible. En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « *ab-initio* » employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) développée par Hohenberg-Kohn **[1]** et Kohn-Sham **[2]**. La plupart des progrès récents dans ce domaine sont dus à la réussite de la DFT dans la description des systèmes à plusieurs électrons. La caractéristique remarquable de la modélisation de premier principe, à base de DFT est qu'elle peut explorer le comportement physicochimique de la matière, dans des conditions extrêmes inaccessible à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques de nouveaux matériaux, dans l'attente de la confirmation par l'expérience.

Le présent travail, présente une simulation des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ en fonction de la composition (x) du Strontium (Sr) et du Barium (Ba) puis de la température (T) et la pression (P) ainsi sur l'effet de désordre dans la phase rocksalt NaCl, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FPLAPW) **[3]** basée sur la DFT et implémentée dans le code WIEN2k **[4]**

Le tellurure de Plomb (PbTe) est un matériau semi-conducteur à bande énergétique étroite utilisé dans l'optique infrarouge en particulier dans les photo-détecteurs **[5]**. C'est également un bon matériau utilisé avec succès dans les générateurs thermoélectriques, optoélectroniques ou spintroniques et en imagerie à grande longueur d'onde **[6]**. En raison de sa faible conductivité thermique, il est considéré comme un bon candidat pour les convertisseurs d'énergie thermo-photovoltaïque **[7]**, la surveillance des processus industriels et le contrôle de la pollution atmosphérique **[8]**. Il est aussi largement utilisé dans les panneaux d'énergie solaire et dans les revêtements de fenêtre **[9]**. Il représente un domaine de recherche actif en raison de ses propriétés thermoélectriques (TE) **[10]**.

Cette classe de semi-conducteurs possède un facteur de mérite thermoélectrique ZT le plus élevé **[11-13]**, en particulier dans les alliages lesquels d'autres éléments tels les alcalino-terreux (Ba ou Sr) sont substitués au Pb. Le composé PbTe est un semi-conducteur à bande

interdite directe et étroite, tandis que les composés semi-conducteurs BaTe et SrTe présentent un large gap énergétique indirect, ces deux derniers sont ajoutés en proportion (x) au PbTe pour manipuler la valeur du gap énergétique et les propriétés mécaniques du PbTe **[14]** et former deux cristaux mixtes $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$. Le choix de ces ternaires a été motivé par le fait que SrTe et BaTe ont la même structure cristalline cubique à faces centrées que le PbTe et des constantes du réseau comparables.

En 1987, Partin *et al*. **[15]** ont élaboré, pour la première fois, les alliages de $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ par épitaxie à jet moléculaire (MBE) et ils ont présenté des résultats expérimentaux pour les propriétés optiques et structurales pour une concentration x = 0,15. En 2010, Felder *et al* **[16]**, ont fait la croissance d'une couche mince d'hétérojonction p-n+ avec $Pb_{1-x}Sr_xTe$ sur des substrats de silicium avec une très faible concentration de Sr (x = 4%). Théoriquement, et en 2014, Petersen *et al.* **[17]** ont étudié les propriétés élastiques et mécaniques du PbTe intrinsèque et dopé avec M = Na, TI, Bi, In et I avec concentration x = 0.03125 par des calculs de premiers principe. En 2017, Chattopadhyaya et ces collaborateurs **[13]** ont réalisé l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ avec les concentrations de x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1.

Le présent manuscrit est divisé en 3 chapitres. Le premier, décrit le cadre théorique de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employé pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation.

Le second chapitre présente les principes de base de la méthode utilisée, celle des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) avec une description du code WIEN2k employé pour simuler les différentes propriétés physiques des systèmes considérés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des différents résultats obtenus en utilisant les méthodes décrites dans la première partie, des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$. Concernant les propriétés structurales, le paramètre du réseau et le module de compressibilité et leurs évolutions en fonction de la concentration (x= 0.25, 0.25, 0.325, 0.5, 0.625, 0. 750, 0.825) ont été discuté. Ensuite nous avons étudié les propriétés électroniques et optiques. En premier lieu nous calculons les structures de bandes, puis le facteur de désordre en utilisant la méthode de Zunger et la méthode quadratique. En second lieu, nous étudions les propriétés optiques à travers l'analyse des spectres de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction. Enfin nous avons présenté les résultats de l'étude des propriétés

thermiques sous l'effet de la pression entre 0 et 18 GPa et dans la gamme de température entre 0 et 1600 K en utilisant le modèle quai-harmonique de Debye moyennant le programme GIBBS **[18]**.

Bibliographies

[1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136 (1964) 864.

[2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A140 (1965) 1133.

[3] O K. Andersen, Phys. Rev. B42 (1975) 3063.

[4] P. Blaha, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (Vienna, Austria) 2008.

[5] H. Preir, Appl. Phys. 20 (1979) 189.

[6] J. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, R. Sauerbrey, N. Borrelli, Appl. Phys. B72 (2001) 175.

[7] H. Zogg, A. Fach, J. John, J. Mosek, P. Muller, C. Paglino, W. Buttler, Opt. Eng. 33 (1994) 1440.

[8] Z. Feit, M. Mc Donald, R.J. Woods, V. Archambauld, P. Mak, Appl. Phys. Lett. 66 (1996) 738.

[9] G.P. Agrawal, N.K. Dutta, Semiconductors Lazers, Van Nostrand Reinhold, New York, (1993) 547.

[10] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez, M.T.S. Nair, Sol. Energy Mater. 20 (1990) 235.

[11] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka and G. J. Snyder, Science, 321 (2008) 554.

[12] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis, Science, 303 (2004), 818.

[13] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan and M. G. Kanatzidis, Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 1.

[14] D. L. Partin, C. M. Thrush, and B. M. Clemens, J. Vac. Sci. Technol. B5 (1987) 686.

[15] F. Felder, M. Fill, M. Rahim, and H. Zogg, N. Quack, S. Blunier and J. Dual, Phys. Procedia, 3 (2010) 1127.

[16] J. E. Petersen, L. M. Scolfaro, T. H. Myers, Mater. Chem. Phys. 146 (2014) 472.

[17] S. Chattopadhyaya, R. Bhattacharjee, J. Alloys Compd. 694 (2017) 1348.

[18] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Au cours de ce chapitre nous présentons les fondements théoriques de la méthode *ab-initio* utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA et mBJ).

I.1 Équation de Schrödinger

Un système moléculaire est défini comme un ensemble d'atomes en interaction qui peut être décrit en fonction de la position des particules constituantes (noyaux atomiques et électrons) et de leurs interactions via des forces coulombiennes électrostatiques. Toutes les propriétés observables d'un tel système peuvent être déterminées en principe par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger.

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi \qquad \text{(I.1)}$$

où E : est l'énergie totale du système, Ψ la fonction d'onde et H l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_i^n \sum_{i\neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} - \frac{-\hbar^2}{2}\sum_k^N \frac{1}{M_k}\nabla_k^2 + \frac{1}{2}\sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{kl}} \qquad \text{(I.2)}$$

Où : m : est La masse de l'électron.

r_{ij}: est la distance entre l'électron i et l'électron j.

M_k: est la masse du noyau.

R_{kl}: est la distance entre les centres des noyaux k et l.

Z_K, Z_l: Les nombres atomiques des noyaux k et l.

D'une façon condensée. H s'écrit.

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \qquad \text{(I.3)}$$

Où T_c: est l'énergie cinétique des électrons.

T_n: est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.

V_{en} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution de l'équation (I.2) constitue un problème a N corps et demeure impossible sans approximations.

I.2 L'approximation de Born et Oppenheimer

L'approximation de Born et Oppenheimer **[1]** permet de simplifier l'équation de Schrödinger en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons. Par conséquent, leurs vitesse est plus faible. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle de noyaux-noyaux V_{nn} devient une constante. D'une façon approximée, on peut donc décrire les électrons comme bougeant dans le champ des noyaux fixes

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \qquad \text{(I.4)}$$

Cette approche considère que les électrons se déplacent dans le champ de noyaux fixes et ceci ne suffit pas de résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons et la présence des interactions. Cette approximation est appelée également approximation adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) est une approche de calcul quantique pour résoudre le problème des systèmes à N particules dans laquelle le développement des équations se fait en termes de la densité électronique exacte du système. Elle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn **[2]**, qui ont montré que toutes les propriétés d'un système à N variables peuvent être exprimées comme des fonctionnelles uniques de la densité de l'état fondamental du système. Ensuite, Kohn et Sham **[5]** ont formulé une méthode qui est devenue la base de plusieurs des méthodes de structure électronique des atomes, des molécules, et de la matière condensée. La DFT est très similaire à la théorie de Hartree du point de vue conceptuel et du calcul. Elle permet d'inclure la corrélation électronique et donne, en général, des meilleurs résultats pour la plupart des systèmes. De plus, les calculs

DFT peuvent être appliqués sur des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines et sont moins coûteux qu'avec d'autres méthodes, ce qui a permis son application à la physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. C'est ainsi que, la DFT est devenue une excellente option pour des calculs de structure multi-électronique par la densité électronique il s'agit donc, de passer d'un problème quantique à N corps à un problème mono-corps.

I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Khon **[2]** est de reformuler la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontré par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

Premier théorème: Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe Vext(r), le potentiel Vext(r) est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité ρ(r) de la particule dans son état fondamental.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe Vext(r) peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\,\rho(r)dr + F[\rho] \qquad \text{(I.5)}$$

Le terme $\int V_{ext}(r)\,\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons et F[ρ] est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. En tenant compte de l'approximation de Hartree, F[ρ] est donnée par :

$$F(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{XC}(\rho) \qquad \text{(I.6)}$$

où T(ρ) est l'énergie cinétique des électrons et le deuxième terme représente l'énergie électrostatique de répulsion des électrons $E_{ee}(\rho)$ (énergie de Hartree).

Le troisième terme de l'égalité $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation. Il apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \qquad \text{(I.7)}$$

Dans $E_{xc}(\rho)$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons. Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les

électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. C'est cette contribution qui appelée énergie d'échange. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb du système peut être réduite encore si les électrons de spin opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation. Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé, $E_{xc}(\rho)$ est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électrostatiques on prises en compte dans T_s et E_H.

Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho(r)]$ mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus petit. Il est surtout plus petit que $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$, $T_s[\rho(r)]$ et $E_H[\rho(r)]$, trois termes qui déterminent de façon générale les propriétés du système.

Deuxième théorème : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. Ce théorème sous-tend le principe variationnel.

$$E(\rho_0) = min\, E(\rho) \qquad \text{(I.8)}$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin up et down.

$$E = E(\rho\uparrow, \rho\downarrow) \qquad \text{(I.9)}$$

I.3.2 Equations de Kohn et Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham **[5]** qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r)$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent.

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

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right\}\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \qquad \text{(I.10)}$$

$$\rho(r) = \sum_{occup}|\psi_i(r)|^2 \qquad \text{(I.11)}$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \qquad \text{(I.12)}$$

Avec $V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial\rho(r)} \qquad \text{(I.13)}$$

Et : $$V_H(r) = \int\rho(r)\frac{1}{|r-r'|}dr' \qquad \text{(I.14)}$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{ioccup}\varepsilon_i - \int\frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r)dr \qquad \text{(I.15)}$$

I.3.3 Les approximations

Pour que la DFT et les équations de Khon et Sham deviennent utilisable dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}(\rho)$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation. Différentes approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA, l'approximation du gradient généralisé ou GGA et l'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson ou mBJ ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

I.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Khon et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) **[4]** qui suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour qu'on puisse écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho = \rho(r))\,\rho(r)\,dr \qquad \text{(I.16)}$$

avec : $$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{homo}(\rho(r)) \qquad \text{(I.17)}$$

où $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ.

Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 **[2]**. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité varie de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille **[3, 4]**.

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LDSDA}\left(\rho\uparrow,\rho\downarrow\right)=\int \rho(r)\ \varepsilon_{XC}\ \left(\rho\uparrow(r),\rho\ (r)\downarrow\right)dr \qquad \text{(I.18)}$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de Corrélation d'un gaz d'électrons libres.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]=\varepsilon_x[\rho(\overrightarrow{r})]+\varepsilon_c[\rho(\overrightarrow{r})] \qquad \text{(I.19)}$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_C est l'énergie de corrélation.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation $Exc[\rho]$ s'écrit :

$$E_{xc}=\frac{e^2}{2}\int d^3r\rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)] \qquad \text{(I.20)}$$

I.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange –corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $[\nabla\rho(\vec{r})]$. Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du **caractère non uniforme du gaz d'électrons**.

Dans le formalisme de la GGA [6-8], La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme. Comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}),|\nabla\rho(\vec{r})|]\rho(\vec{r})\,dr \qquad \text{(I.21)}$$

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

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA [7-8] est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990. L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergie d'atomisation est abaissée à 3-7% lorsqu'une fonctionnelle GGA est utilisée tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20 à 30% [9, 10]. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales [11, 12]. Les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [13, 14] et à l'origine d'allonger et d'assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige fortement [15] les résultats obtenus au niveau LDA.

Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale.

I.3.3.3 Approximation du potentiel modifié mBJ

Une nouvelle fonctionnelle a été proposée pour la première fois par Becke et Johnson [16] et qui a été récemment publiée par Tran et Blaha [17]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha). Cette approche a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [5] et GGA [8]. Le potentiel BJ modifie (mBJ), proposé par Tran et Blaha [17] a la forme suivante :

$$V_{X,\sigma}^{BJ}(r) = V_{X,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \qquad \text{(I.22)}$$

Ou $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N}|\psi_i(r)|^2$ est la densité électronique

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla\psi_i^*(r).\nabla\psi_i(r)$ est la densité d'énergie cinétique

$$V_{X,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)}\left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2}x_\sigma(r)e^{-x_\sigma(r)}\right) \qquad \text{(I.23)}$$

V^{BR} est le potentiel d'échange de *Becke* et *Roussel*, qui a été propose pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange **[18]**.

Le terme *b*s (*r*) peut être calculee en utilisant la relation suivante :

$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r)e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)}\right]^{1/3}$ et le terme x_σ peut être déterminé à partir d'une équation contenant $\rho_\sigma(r)$, $\nabla\rho_\sigma(r)$, $\nabla^2\rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$, tandis que σ indique la notation du spin.

$$c = \alpha + \beta\left(\frac{1}{V_{cell}}\int_{cell}\{|\nabla\rho(\acute{r})|/\rho(\grave{r})\}d^3\acute{r}\right)^{1/2} \qquad \text{(I.24)}$$

Où α et β sont des paramètres libres et ont comme valeurs -0.012(sans unité) et 1.023 $Bohr^{1/2}$ respectivement **[19]**, et V_{cell} est le volume d'une cellule unitaire. Le potentiel modifié *BJ* (de l'équation I.22) prendra donc la forme améliorée suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{6}}\sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \qquad \text{(I.25)}$$

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend c=1 on retombe sur la fonctionnelle de ***Becke*** et ***Johnson*** **[16]**. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$.

En général, la bande interdite augmente de façon monotone par rapport à *c* et en utilisant Eq. (I.24) donne des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes différents, allant des semi-conducteurs à petit intervalle de bande interdite aux isolateurs à grand gaps énergétique (même la bande interdite de 22 eV de Ne peut être assez bien reproduite) et aux oxydes de métaux de transition.

I.4 La solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \qquad \text{(I.26)}$$

Où $\phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit :

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \sum_{occ}\varepsilon_i - \int \rho(r)\,dr\left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2}V_H(r)\right) \qquad \text{(I.27)}$$

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \qquad \text{(I.28)}$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

I.5 La procédure de calcul dans la DFT

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure (I-1). En introduisant une densité de départ ρ^{in}, l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S)C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormées. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation (I-20), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^{i} + \alpha\rho_{out}^{i} \qquad \text{(I.29)}$$

i représente l'i^{ème} itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

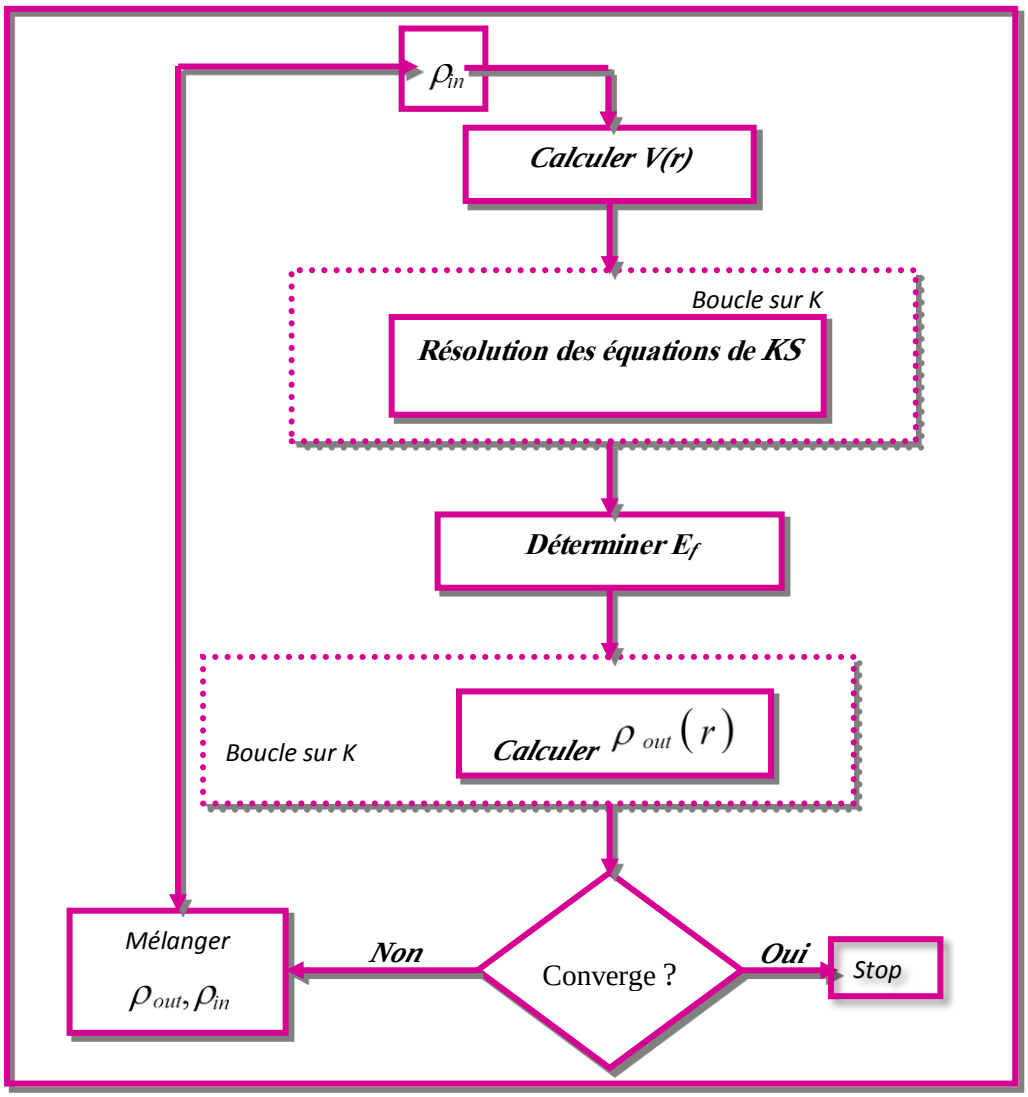


Figure. I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Bibliographies

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

[2] S. Chattergee and U. Pal, Optical Eng. 32 (1993) 2923.

T. K. Chaudhuri, Int. Energy Res. 16 (1992) 481.

M.T. Mohammad, Sol. Energy Mat. 20 (1990) 297.

[3] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez and M. T. S. Nair, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 1149 (1989) 88.

[4] D.L. Mitchell, R.F. Wallis, Phys. Rev. 151 (1966) 581.

[5] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.

[6] J.P. Perdew, Phys. Rev. B33 (1986) 8822.

[7] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B46 (1992) 6671.

[8] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.

[9] S. Kurth, J. P. Perdew, P.Blaha, Int. J. Quant. Chem. 75 (1999) 889.

[10] C. Adamo, M. Ernzerhof, G, E. Scuseria, J. Chem. Phys. 112 (2000) 2643.

[11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M.. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46 (1992) 6671.

[12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M.. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B48 (1993) 4978.

[13] B. Hammer, K. W. Jacobeson, J. K. Norskov, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3971.

[14] C. G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 4886.

[15] V. Ozolins. M. Korling, Phys. Rev. B48 (1993) 18 304.

[16] A. D. Becke and E. R.Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.

[17] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.

[18] A.D**.** Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A39 (1989) 3761.

[19] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Merits and Limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, Phys. Rev. B83 (2011) 195134.

Chapitre II

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon la nécessité des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi- empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham.

D'une manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes suivantes : LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo-Potentiel).

Slater a développé en 1937 la méthode APW, où dans le solide, les électrons à proximité du noyau se comportent comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils sont décrits par des orbitales atomiques, et dans les régions éloignées du noyau, les électrons sont plus ou moins libres de sorte qu'on convienne de les décrire par des ondes planes. Ainsi, on divise l'espace en deux régions distinctes : une sphère de rayon Rα centrée, sur le noyau de chaque atome, communément appelée 'sphère muffin-tin', et l'espace restant à l'extérieur de ces sphères appelé la région interstitielle **[1]**.

II.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearised augmented plane wave), développée par Andersen **[2]** elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW en 1937, Slater **[3]** proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) Pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW basée sur l'approximation «Muffin-tin» pour décrire le potentiel cristallin, selon cette approximation la cellule unitaire est devisée en deux régions : La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \; e^{i(G+K)r} & r \rangle R_0 \\ \sum_{lm} A_{\;lm} \; U_l \; (r) \, Y_{\;lm}(r) & r \langle R_0 \end{cases} \qquad \text{(II.1)}$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante **[5]** :

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

où E_l : paramètre d'énergie

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

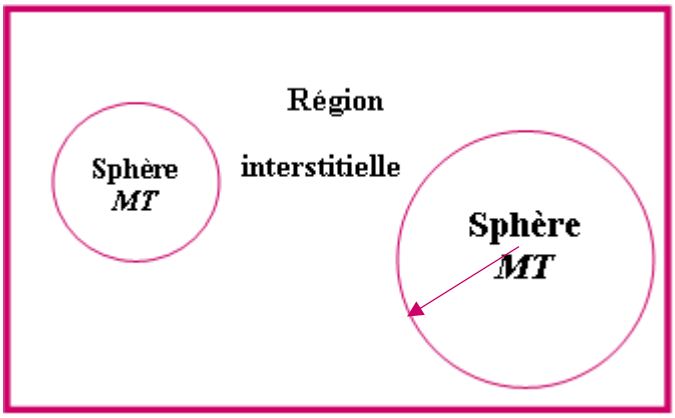


Figure II. 1 : Potentiel « Muffin-Tin »

Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle. Les fonctions radiales sont définies par l'équation antérieure, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [4]. Comme le montre l'équation suivante :

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

E_1, E_2 sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement Les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}\ U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G\ j_l\ (|K+g|R_\alpha)\ Y_{lm}^*\ (K+G) \qquad \text{(II.4)}$$

J_i : La fonction de Bessel.

II. 2 Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW [5, 6] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème.

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

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

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

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G\ e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}\ U_l\ (r, E_l) + B_{lm}\ \dot{U}_l\ (r, E_l)\right] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \qquad \text{(II.6)}$$

A_{lm}: sont des coefficients correspondant à la fonction U_l.

B_{lm}: sont des coefficients correspondant à la fonction$\dot{U}_l$.

On remarque que dans la méthode (LAPW), on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode (APW). Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l par :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(\varepsilon, r) + O\left((\varepsilon - E_l)^2\right) \qquad \text{(II.7)}$$

où $0((\varepsilon-E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l, d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II.3 Les rôles des énergies de linéarisation

Les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère *MT*. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même *L*, et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l. Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l.

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

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

II.4 Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode (LAPW) est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l **[7].** Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f **[8, 9]** et les métaux de transition **[10, 11].** C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II. 4. 1 La méthode LAPW+LO

Dans LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh **[12]** a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = \left[A_{lm}U_l\left(r,E_{1,l}\right)\right] + B_{lm}\dot{U}\left(r,E_{1,l}\right) + C_{lm}U_l(r,E_{2,1})Y_{lm}(r) \quad r\langle\alpha \qquad \text{(II.8)}$$

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

II. 4. 2 Méthode APW+lo

Le problème handicapant de la méthode APW est la dépendance de sa base vis-à-vis de l'énergie. Dans la méthode LAPW+LO cette dépendance est éliminée, mais le prix à payer est une augmentation importante de la base utilisée, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

Sjösted, Nordström et Singh **[13]** ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant Ul(r) pour une énergie El fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

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

$$\varphi(r)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{G} C_G\, e^{i(G+K)r} & r\rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}\, U_l(r)\, Y_{lm}(r) & r\langle R_\alpha\end{cases} \qquad \text{(II.9)}$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies Par:

$$\varphi(r)=\begin{cases}0 & r\rangle R_{MT} \\ \left[A_{lm}\, U_l\left(r,E_l\right)+B_{lm}\,\dot{U}_l\left(r,E_l\right)\right]Y_{lm}(r) & r\langle R_{MT}\end{cases} \qquad \text{(II.10)}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre *l*. En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW **[14].**

II. 5 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentée linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) **[15]** aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourrier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential».

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

$$V(r)=\begin{cases}\sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r\langle R_\alpha \quad \text{à l'intérieur de la sphère}\\ \sum_{k} V_k e^{ikr} & r\rangle R_\alpha \quad \text{à l'extérieur de la sphère}\end{cases} \qquad \text{(II.11)}$$

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

$$\rho(r)=\begin{cases}\sum_{lm} \rho_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r\langle R_\alpha\\ \sum_{k} \rho_k e^{ikr} & r\rangle R_\alpha\end{cases} \qquad \text{(II.12)}$$

II. 6 Wien2k

Historiquement, le code de simulation Wien2k a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz **[16]** à l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon L'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique **[17, 18]**, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition **[19]**, les oxydes non ferromagnétiques **[20]** et même les molécules **[21]**. Le package Wien2k **[22]** est écrit en langage FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des différents calculs des propriétés dans les corps solides, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*).

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

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

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entré et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

Bibliographies

[1] S. Cottenier, Density functional Theory and the family of (LAPW-methods): a step by step introduction (2002).

[2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975) 3060.

[3] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.

[4] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.

[5] X. Liu and J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. 95 (2004) 7754.

[6] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.

[7] A. M. Saitta, S. de Gironcoli, and S. Baroni, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2746.

[8] I. Khan, I. Ahmad, D. Zhang, H. A. R. Aliabad, S. J. Asadabadi, Chem. Solids 74 (2013) 181.

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

[10] A. H. Reshak, S. Auluck, Phys. B388 (2007) 34.

[11] Y. Yu, J. Zhou, H. Han, C. Zhang, T. Cai, C. Song, T. Gao. J. Alloys Compd. 471 (2009) 492.

[12] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.

[13] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.

[14] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B64 (2001) 195134.

[15] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212 (1979) 662.

[16] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna (1997).

[17] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52 (1989) 153.

[18] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3545.

[19] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B42 (1990) 2051.

[20] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineral. 81 (1996) 545.

[21] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. 74 (1995) 1387.

[22] X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1038.

Chapitre III

Résultats et discussions

Les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs PbTe, SrTe, BaTe et leurs alliages ternaires $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ pour les concentrations (x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 et 1) font le but de cette étude. Cependant, ils sont stables dans la structure de type NaCl, cette structure correspond à deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'atomes (Pb, Sr ou Ba) décalés de (a/2), selon chacune des directions des côtés de la maille du tellure (Te). La coordinence de tous ces atomes est de 6.

La maille comporte 4 motifs formulaires PbTe, SrTe ou BaTe ayant tous le groupe d'espace Fm3m **[8]**.

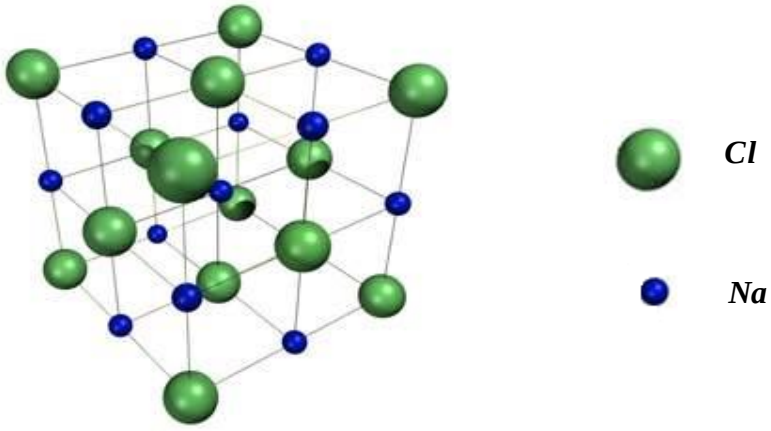


Fig. III.1 : Structure NaCl

III.1 Détails de calcul

Les calculs des propriétés structurales des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ ont été réalisés en utilisant le code Wien2k_2011 **[1]** qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) **[2]**, cette dernière est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **[3].**

Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes :

- l'approximation du Gradient Généralisé (WC-GGA) paramétrée par **Wu** et **Cohen** **[4]**
- l'approximation du Gradient Généralisé (PBE-GGA) paramétrée par **Pedrew** *et al* **[5]**

La base de la fonction d'onde utilisée est composée de fonctions radiales et d'ondes planes. Dans la méthode FP-LAPW la maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (nommées Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} centrées sur les noyaux qui sont remplacés par une fonction radiale et la région interstitielle située entre les sphères, décrites par des ondes planes. A l'intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées avec un moment angulaire de coupure $\boldsymbol{l_{max}=10}$. L'énergie de coupure des ondes planes de la région interstitielle est choisie de sorte que $\boldsymbol{R_{MT}K_{max}=8}$ (R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, *Kmax* est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des

fonctions propres). La valeur maximale du vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges a été limitée à G_{max}**=12 (Ryd)** $^{1/2}$. La relaxation interne des structures a été calculée pendant l'optimisation du volume en minimisant les forces de Hellman-Feynman jusqu'à ce que leurs valeurs deviennent inférieures à 1 mRy / a.u. Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de **10^{-5}Ryd.**

Afin de déterminer la structure de bandes électroniques d'un tel matériau, un calcul de l'énergie à un point (single-point energy calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Le nombre de points « k » optés dans la première zone de Brillouin pour les binaires et ternaires sont égales à 1000 et 800 k-points, qui correspondent à **47 et 125** points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin, respectivement. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn- Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham permettent de générer des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques.

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. Nos calculs des propriétés optiques sont effectués en utilisant une grille de **[14x14x14]** correspondant à 3000 points k dans la première zone de Brillouin. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisés l'approximation du gradient généralisé GGA. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k.

Les propriétés thermiques des alliages $Pb_{1-x}Sr(Ba)_xTe$ ont été étudiées en effectuant des calculs *ab-initio* (DFT) et en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye. Pour le potentiel d'échange et de corrélation en a utilisé l'approximation GGA.

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Propriétés structurales

III.2.1.1 Équation d'état des matériaux

Les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la

pression ont été calculées en effectuant un calcul auto-cohérent de l'énergie totale en fonction du volume. Le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B sont déterminés en ajustant l'énergie totale E(V) obtenue à l'équation d'état de Murnaghan **[6]** :

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

Où E_0, V_0, B_0et B_0' sont les valeurs à l'équilibre de l'énergie totale, du volume, du module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

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

Les **figures III.2** illustrent (a) les variations de l'énergie en fonction du volume, $E(V)$, des composés binaires, (b) pour les alliages ternaires pour x = 0.5 $Pb_{0.5}M_{0.5}Te$, obtenues dans le cadre des deux approximations WC-GGA et PBE-GGA. Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume.

III.2.1.2 Paramètres de maille

Les alliages semi-conducteurs $Pb_{1-x}M_xTe$ (M = Sr, Ba) ont été modélisés pour certaines compositions sélectionnées par des structures ordonnées décrites en termes de super-cellules répétées périodiquement avec seize atomes par cellule unitaire. Les compositions choisis sont x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75 et 0.875. L'optimisation structurale est réalisée en minimisant l'énergie totale par apport aux paramètres de la cellule et les positions atomiques.

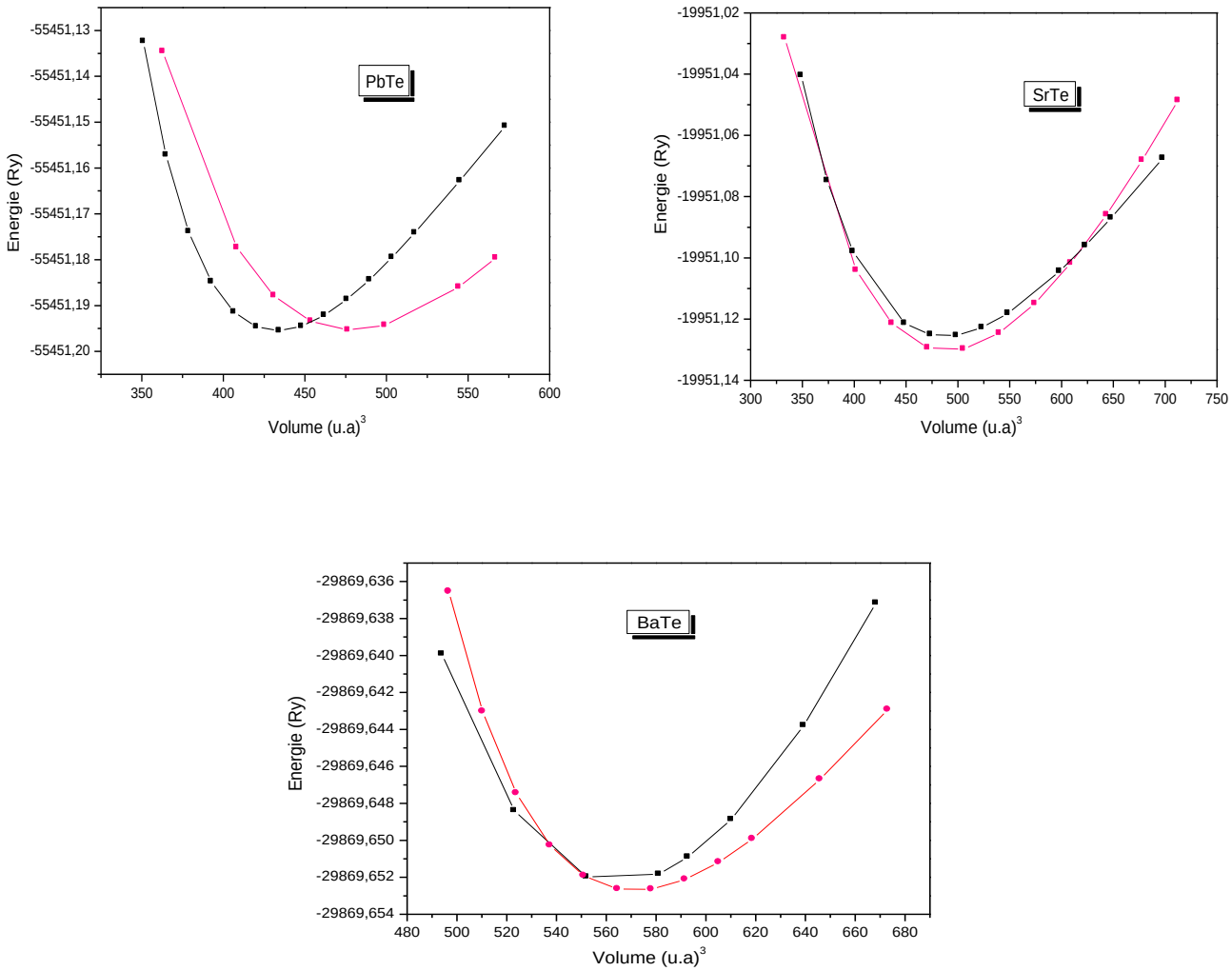


Fig. III.2. a: Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés binaires PbTe, SrTe et BaTe avec l'approximation: WC-GGA (ligne noir), PBE-GGA (ligne colorée).

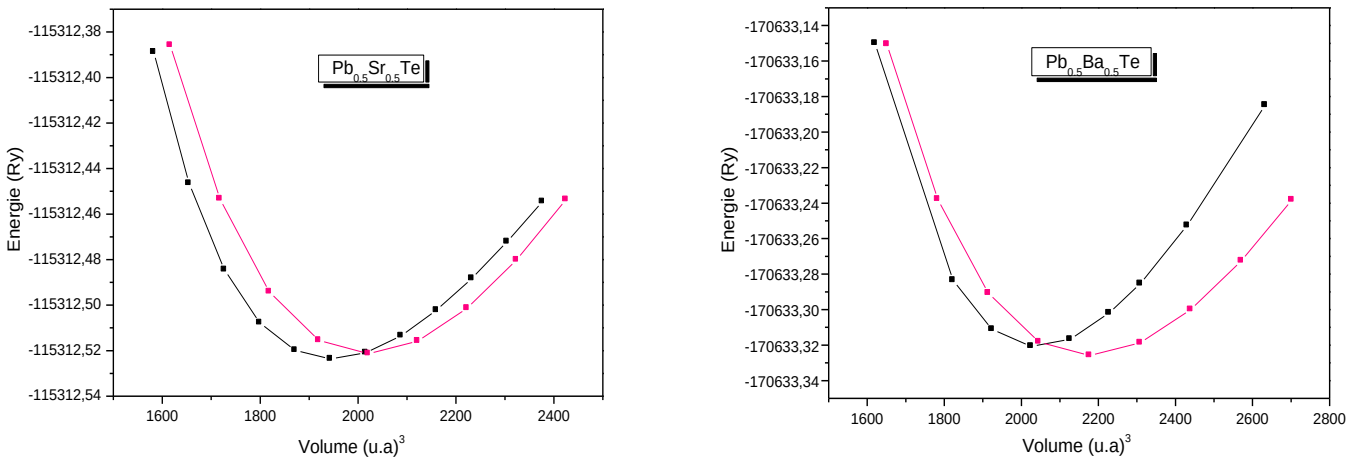


Fig. III.2. b : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $Pb_{0.5}Sr_{0.5}Te$ et $Pb_{0.5}Ba_{0.5}Te$ avec l'approximation : WC-GGA (ligne noir), PBE-GGA (ligne colorée)

La constante du réseau d'équilibre optimisée pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ avec les deux approximations GGA de Pedrew et celle du Wu-Cohen pour diverses concentrations de x sont résumés dans le **tableau III.1**, avec les prédictions théoriques disponibles et les mesures expérimentales. Nos paramètres du réseau d'équilibre calculés, pour les systèmes binaires: PbTe, SrTe et BaTe sont en accord raisonnable avec les données expérimentales précédentes **[8, 9 et 15]** et les calculs théoriques **[10-14]**. Cependant, il n'y a pas de données expérimentales dans la gamme [0,125- 0,875]. Nos calculs montrent que les valeurs du paramètre de maille obtenu par WC-GGA sont plus proches de l'expérience que ceux obtenus par l'approximation PBE-GGA. Les variations du paramètre du réseau en fonction de la concentration *x* pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ sont représentées sur les **figures III.3 a** et **b**, respectivement. Sur les mêmes figures sont représentées en lignes continues les variations de la loi de Végard **[16]**, qui est une loi linéaire du paramètre cristallin par rapport à la concentration

Tableau III.1: Paramètres du réseau *a* des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$.

	x	***Paramètre du réseau a (Å)***			
		WC	***PBE***	***Expt.***	***Autres calculs***
$Pb_{1-x}Sr_xTe$	*1*	*6,61*	*6,72*	*6.66 [a]*	*6.76[c] , 6.48 [d]*
	0.875	*6.59*	*6.71*		
	0.75	*6.57*	*6.69*		
	0.625	*6.55*	*6.67*		
	0.5	*6.53*	*6.65*		
	0.375	*6.51*	*6.63*		
	0.25	*6.49*	*6.61*		
	0.125	*6.47*	*6.59*		
	0	*6.44*	*6.57*	*6.462 [b]*	*6.565[e], 6.57[f]*
$Pb_{1-x}Ba_xTe$	*1*	*6.94*	*7.07*	*7.005[h]*	*6.994[g]*
	0.875	*6.89*	*7.01*		
	0.75	*6.83*	*6.96*		
	0.625	*6.77*	*6.90*		
	0.5	*6.71*	*6.84*		
	0.375	*6.65*	*6.78*		
	0.25	*6.58*	*6.71*		
	0.125	*6.51*	*6.64*		
	0	*6.44*	*6.57*	*6.454[b]*	*6.565[e].6.57[f]*

[a] Ref [7], [b] Ref [8], [c] Ref [9], [d] Ref [10], [e] Ref [11], [f] Ref [12], [g] Ref [13] et [h] Ref [14].

Un petit écart par rapport à loi de Végard est observé, ces écarts par rapport à la linéarité appelés paramètres de désordre « bowing » sont rassemblés dans le **tableau III.2** et qui sont calculés à l'aide des deux approximations WC-GGA et PBE-GGA. Nous constatons, que les facteurs de désordre calculés pour les deux approximations sont presque identiques.

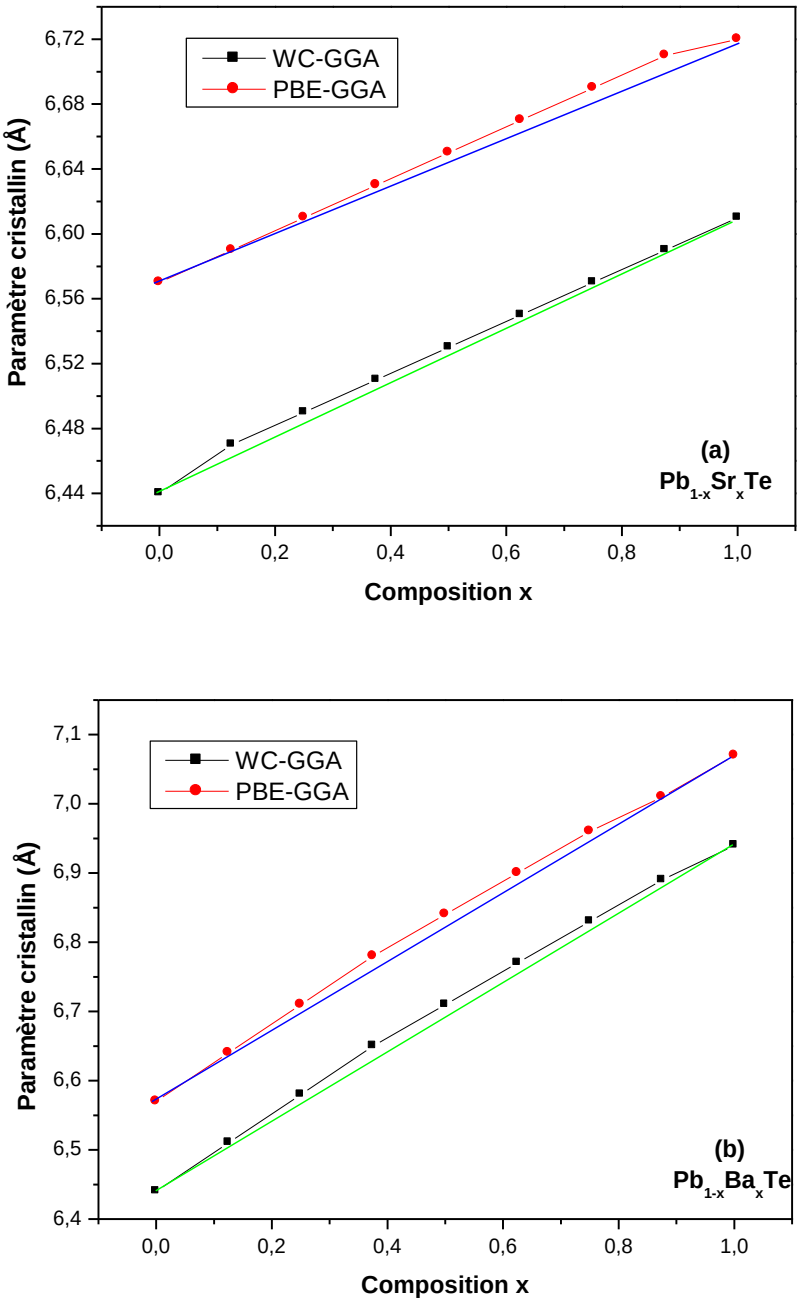


Fig.III.3: Variation du paramètre cristallin en fonction de la composition *x* des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$.

L'origine physique du bowing et dû à la différence de paramètres du réseau des composés binaires PbTe et SrTe pour l'alliage $Pb_{1-x}Sr_xTe$, et la différence entre PbTe et BaTe pour l'alliage $Pb_{1-x}Ba_xTe$. Ceci est en relation avec la taille des atomes constituants les alliages, R(Pb) = 1.81 Å, R(Sr) =2.00 Å, R(Ba) =2.15 Å où R est le rayon atomique. Quand un atome est remplacé par un atome de taille plus grande, le paramètre du réseau augmente et vice versa.

Tableau III.2 : valeurs du bowing *b* du paramètre du réseau *a* des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$

b (Å)	**$Pb_{1-x}Sr_xTe$**	**$Pb_{1-x}Ba_xTe$**
WC-GGA	-0.0193	-0.08173
PBE-GGA	-0.0193	-0.08658

Les bowings sont calculés en ajustant la courbe donnant la variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration par une fonction quadratique, les termes quadratiques sont les paramètres du désordre. Pour les alliages étudiés, les résultats obéissent aux expressions suivantes :

$$\textbf{Pb}_{1-x}\textbf{Sr}_x\textbf{Te} : \begin{cases} WC-GGA:\ a = 6{,}44339 + 0{,}18473\,x - 0{,}01939x^2 \\ PBE-GGA:\ a = 6.56873 + 0.17406\,x - 0{,}01939\,x^2 \end{cases} \quad \text{(III.3)}$$

$$\textbf{Pb}_{1-x}\textbf{Ba}_x\textbf{Te} : \begin{cases} WC-GGA: a = 6{,}43964 + 0{,}58306\,x - 0{,}08173\,x^2 \\ PBE-GGA: a = 6{,}56982 + 0{,}58391\,x - 0{,}08658\,x^2 \end{cases} \quad \text{(III.4)}$$

III.2.1.3 Module de compressibilité

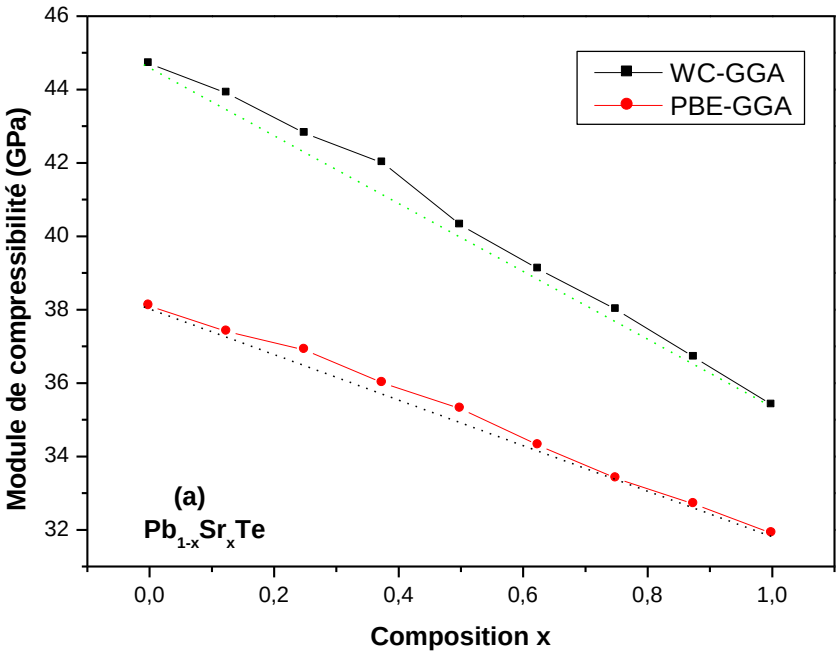
Le module de compressibilité *B* est un paramètre très important qui représente la résistance à la déformation des matériaux. Les résultats de calculs pour nos alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ obtenus avec les approches PBE-GGA et WC-GGA, pour diverses concentrations *x* allant de 0 à 1, sont rassemblés dans le **tableau III.3**, qui contient également les données théoriques et expérimentales disponibles. Nos valeurs calculés, pour les systèmes binaires : PbTe, SrTe et BaTe correspondant à (x = 0 ou x = 1) sont en bon accord avec les données expérimentales **[8, 9 et 15]** et les calculs théoriques **[10-14]**. Pour les concentrations 0.125 à 0.875, sont prédictifs étant donné l'absence de données disponible dans la littérature. Nos calculs montrent que les valeurs du module de compressibilité obtenues par WC-GGA sont plus proches de l'expérience que celles obtenues par l'approximation PBE-GGA. L'évolution du module de compressibilité (B) en fonction de la concentration *x* pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ est illustrée dans les **figures III.4 (a)** et **(b)** respectivement. La variation de *B* en

fonction de *x* est décrite également par une loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) (Linear Concentration Dependence).Une petite déviation par rapport à la linéarité a été observée, les paramètres de désordre de nos alliages sont rassemblés dans le **tableau III.4**. Cette déviation est principalement due à la différence des valeurs des modules de compressibilité des composés binaires PbTe, SrTe et BaTe. On voit clairement que le module de compressibilité diminue lorsque le numéro atomique de l'atome du substituant augmente Sr(38) → Ba(56). Par conséquent, nous concluons que le composé $Pb_{1-x}Sr_xTe$ est moins compressible que le $Pb_{1-x}Ba_xTe$ ainsi que le composé PbTe est moins compressible que les composés SrTe et BaTe.

Tableau III.3 : Module de compressibilité des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ pour différentes concentrations *x*.

	x	***Module de compressibilité B (GPa)***			
		WC	***PBE***	***Expt.***	***Autres calculs***
$Pb_{1-x}Sr_xTe$	*1*	*35,4*	*31,9*	*39.5[a]*	*36[c], 44 [d]*
	0.875	*36.7*	*32.7*		
	0.75	*38*	*33.4*		
	0.625	*39.1*	*34.3*		
	0.5	*40.3*	*35.3*		
	0.375	*42.0*	*36.0*		
	0.25	*42.8*	*36.9*		
	0.125	*43.9*	*37.4*		
	0	*44.7*	*38.1*	*39.8[b]*	*41.4[e] , 38.7[f]*
$Pb_{1-x}Ba_xTe$	*1*	*31.8*	*28.2*	*29.4[h]*	*35.4[g]*
	0.875	*33.1*	*28.9*		
	0.75	*34.1*	*29.8*		
	0.625	*36.2*	*31.1*		
	0.5	*37.5*	*32.0*		
	0.375	*39.2*	*34.3*		
	0.25	*41.3*	*35.0*		
	0.125	*43.5*	*36.4*		
	0	*44.7*	*38.1*	*39.8[b]*	*41.4[e] , 38.7[f]*

[a] Ref [8], [b] Ref [9], [c] Ref [10], [d] Ref [11], [e] Ref [12], [f] Ref [13], [g] Ref [14] et [h] Ref [15].



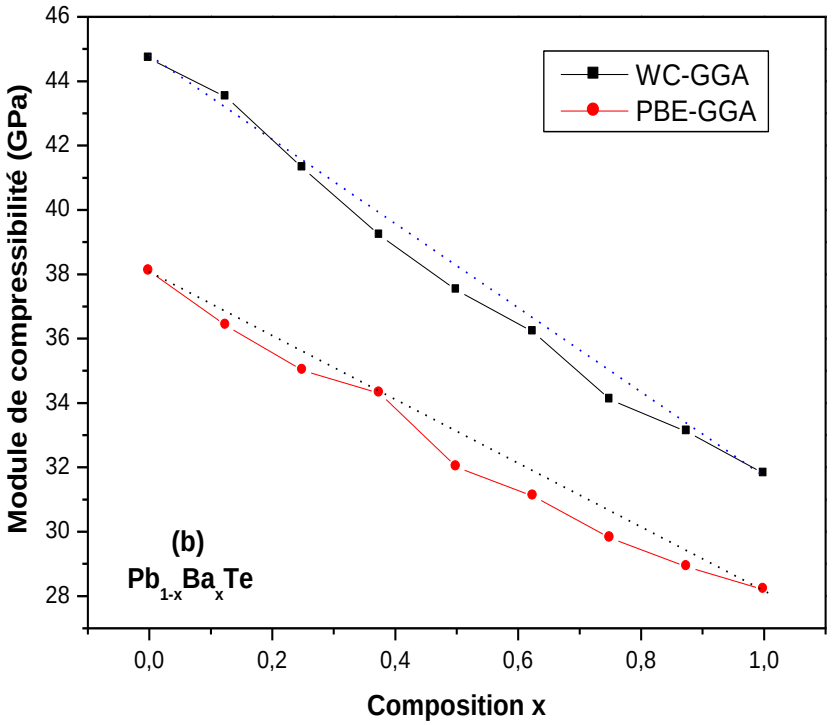


Fig. III. 4: Variation du module de compressibilité en fonction de la composition *x* des alliages (a) $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et (b) $Pb_{1-x}Ba_xTe$.

Tableau III.4: valeurs de bowing b du module de compressibilité *B* des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$

b (GPa)	**$Pb_{1-x}Sr_xTe$**	**$Pb_{1-x}Ba_xTe$**
WC-GGA	-1.669	2.992
PBE-GGA	-0.886	2.999

Les bowings sont calculés en ajustant la courbe donnant la variation du module de compressibilité en fonction de la concentration par une fonction quadratique, les termes quadratiques sont les paramètres du désordre. Pour les alliages étudiés, les résultats obéissent aux expressions suivantes :

$$\mathbf{Pb_{1-x}Sr_xTe}: \begin{cases} WC-GGA\ :\ B = 44{,}83212 - 7{,}8374\,x - 1.669\,x^2 \\ PBE-GGA:\ B = 38{,}15515 - 5{,}46009\,x - 0{,}886\,x^2 \end{cases} \quad \text{(III.5)}$$

$$\mathbf{Pb_{1-x}Ba_xTe}: \begin{cases} WC-GGA:\ B = 45{,}0497 - 16{,}35221x + 2.992\,x^2 \\ PBE-GGA:\ B = 38{,}12848 - 13{,}09247x + 2.999\,x2 \end{cases} \quad \text{(III.6)}$$

En général, les modules de compressibilité calculés avec les deux approximations sont inférieurs à ceux mesurés expérimentalement, à l'exception du PbTe. Il est bien visible (**fig. III. 4 a** et **b**) que le module de compressibilité diminue avec la croissance de la concentration *x*, indiquant que les alliages deviennent plus compressible.

III.2.2 Propriétés électroniques

La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques des solides. Une des informations importantes fournie par la structure des bandes est la largeur de la bande interdite (le gap), valeur de l'énergie séparant le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de dispositifs optiques. Le calcul des structures de bandes des composés PbTe, SrTe, BaTe et leurs alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ a été effectué par la méthode FP-LAPW et par l'utilisation respective des approximations WC-GGA, PBE-GGA et mBJ, cette étude est focalisée sur la dépendance des structures de bandes avec la composition *x*.

Dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de ***k***. Les *minima* et *maxima* énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point ***k*** la valeur propre associée à une bande donnée. On obtient ainsi une courbe

$E_{band} = f$ (dk) avec dk la distance séparant les différents points ***k***. La **figure III.5** montre la zone de Brillouin liée à la structure cubique simple, avec les points ***k*** de haute symétrie, utilisées dans les calculs de structure bande exécutés dans la présente étude. Les points ***k*** de haute symétrie pour le réseau cubique à face centré possèdent les cordonnées suivante : **Γ** (0 0 0), **W** (0 0 0.5), **L** (0.5 0.5 0.5), **K** (0.5 0.5 0) et **X** (0.5 0 0) et pour le réseau cubique simple sont : **Γ** (0 0 0), **M** (0.5 0.5 0), **R** (0 0 0.5) et **X** (0.5 0 0).

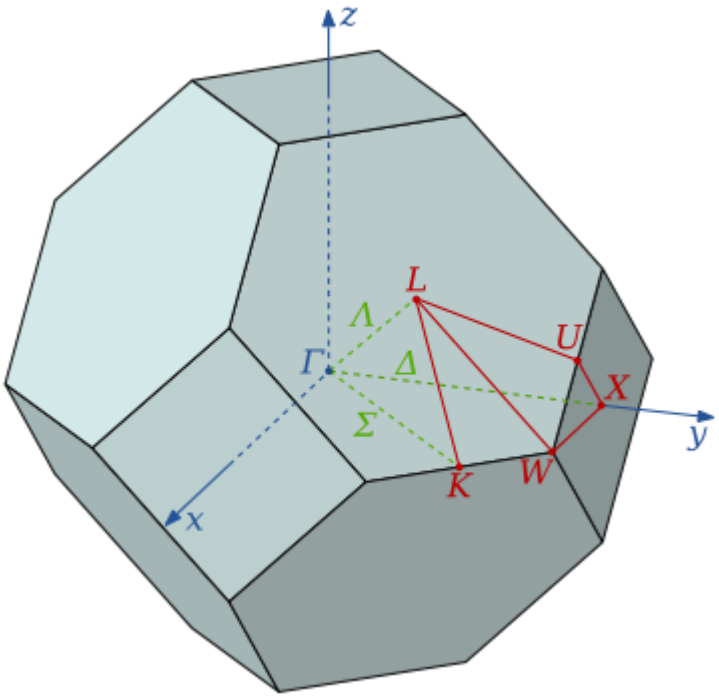


Fig. III.5 : Première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute symétrie.

III.2.2.1 Structures de bandes

Dans le but d'étudier les gaps énergétiques et le caractère des liaisons atomiques dans les alliages ternaires ($Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$), nous avons calculé, leurs structures de bandes électroniques, en utilisant les approximations WC-GGA, PBE-GGA et mBJ. Les calculs de structure de bande des alliages considérés sont réalisés pour des concentrations x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875 et 1. Les structures de bande sont calculées le long des directions de haute symétrie **L**, **R**, **Γ** et **X** dans la zone de Brillouin et sont illustrées sur les **figures III.6** et **7**. Le gap d'énergie concernant les composés binaires, pour PbTe le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent aux points de symétries **L**, donc ce matériau est à gap directe **L –L**. Les deux autres binaires à savoir SrTe et BaTe possèdent des gaps indirects **Γ-X**, le maximum de la bande de valence est au point **Γ** et le minimum de la bande de conduction est au point **X**.

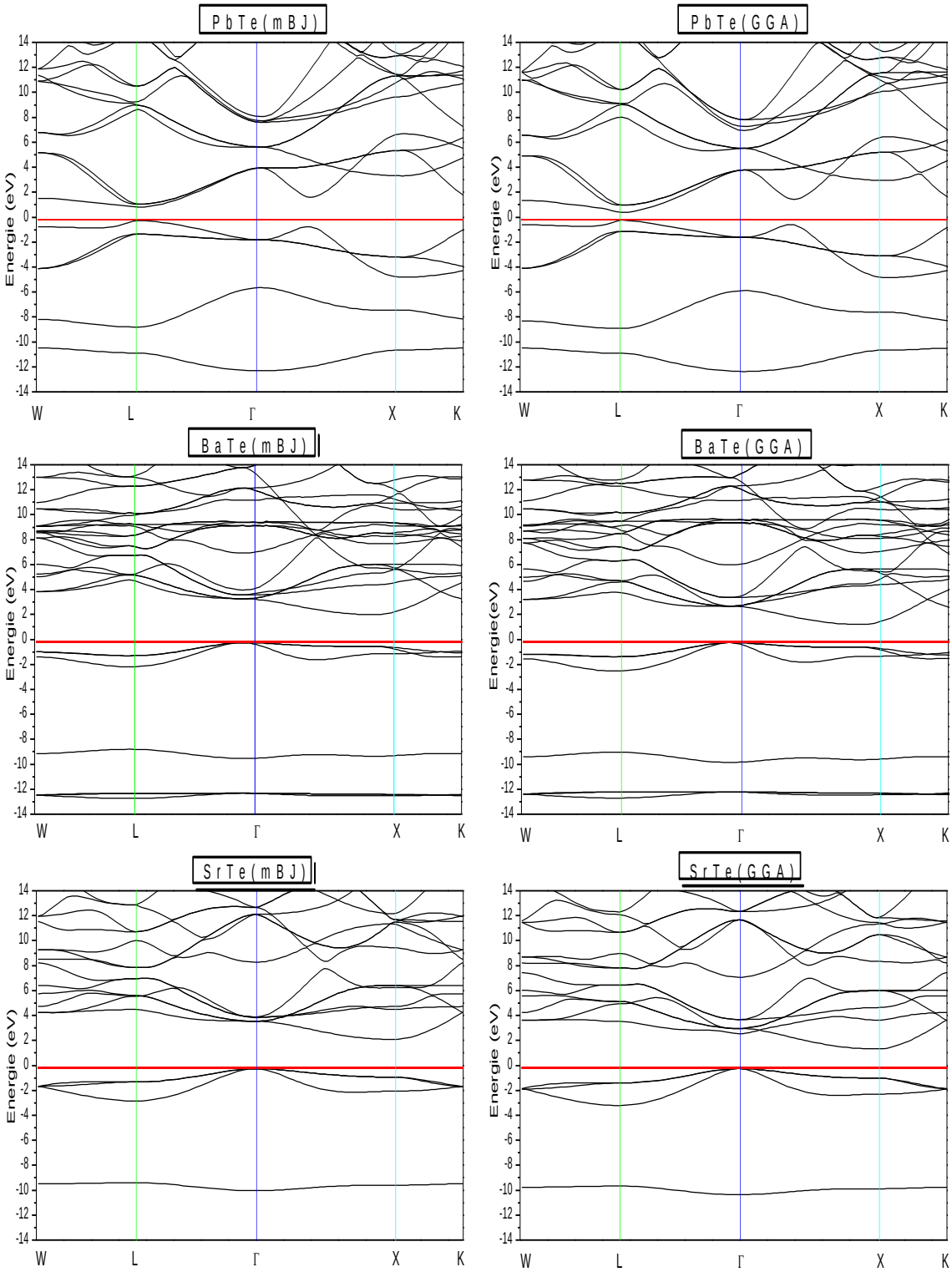


Fig. III.6 : Structures de bandes de PbTe, SrTe et BaTe en (eV**)** calculées par la WC-GGA et mBJ

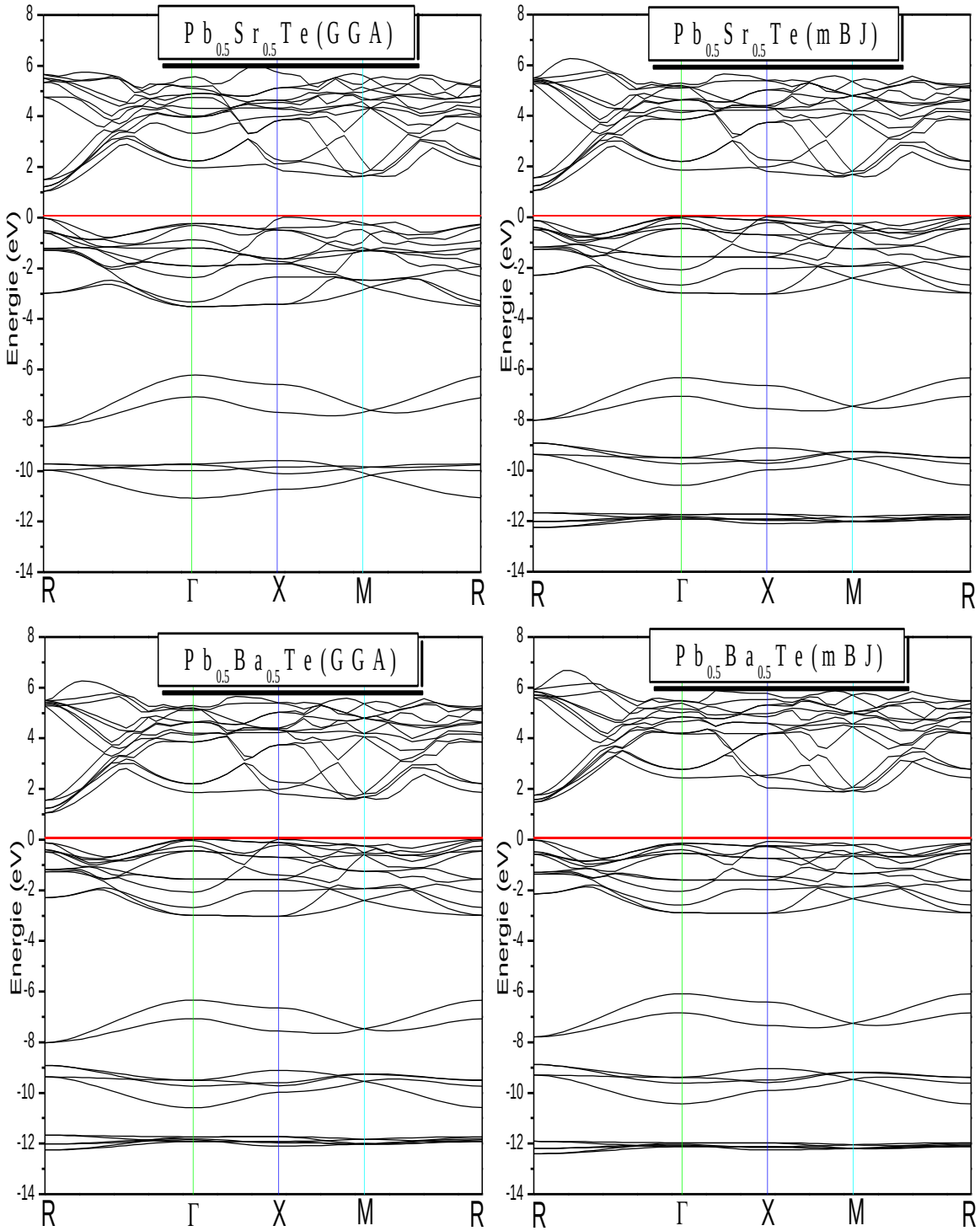


Fig. III.7 : Structures de bandes de $Pb_{0.5}Sr_{0.5}Te$ et $Pb_{0.5}Ba_{0.5}Te$ en (eV**)** calculées par la WC-GGA et mBJ

Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques à différentes concentrations sont rassemblés dans le **tableau III.5**. Les gaps relatifs aux composés binaires parents sont confrontés à ceux obtenus expérimentalement et théoriquement. Concernant les alliages ternaires, et à notre connaissance, aucun résultat concernant les gaps énergétiques de ces alliages n'est disponible dans la littérature. Donc nos résultats servent de référence pour de futurs travaux sur ces matériaux ($Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$).

Les structures de bandes calculées par les différentes approximations (mBJ et GGA) ont la même allure, ce qui montre que l'approximation utilisée n'affecte pas la nature des bandes, elle a une influence sur les valeurs des gaps énergétiques.

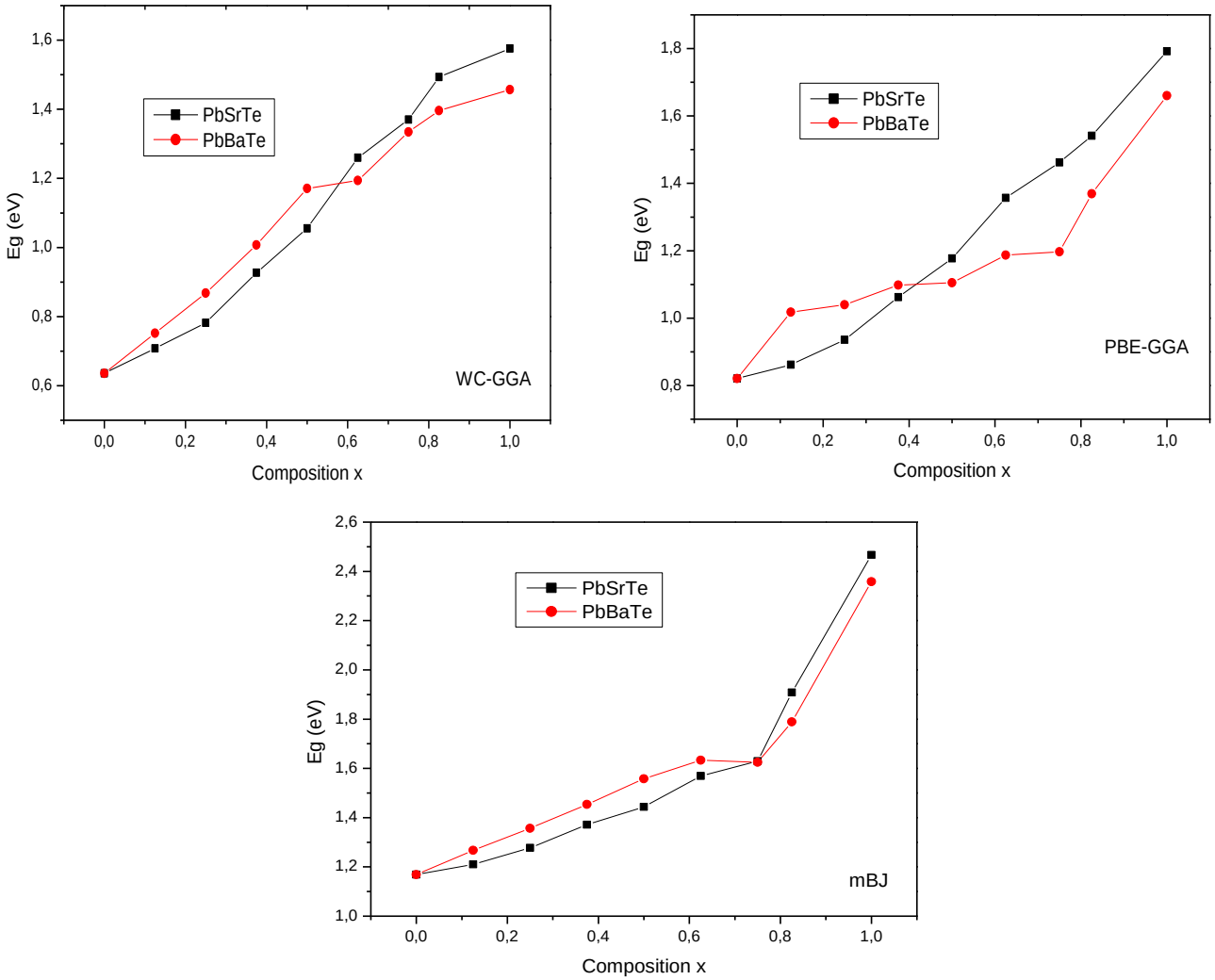


Fig III.8: Variation du gap énergétique en fonction de la composition *x*

Pour mieux visualiser le comportement des gaps avec la concentration du substituant, nous avons tracé la variation du gap énergétique en fonction de la concentration *x* pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$, dans la **figure III.8.** Ces alliages adoptent le même comportement, on peut constater que les valeurs des gaps augmentent avec l'augmentation de la composition *x*. La variation n'est pas linéaire ce qui induit la présence d'un paramètre de désordre (bowing) dont l'origine sera discuté dans ce qui suit.

Dans le **tableau III.5**, les gaps calculés par la WC-GGA et PBE-GGA sont sous-estimés comparativement à ceux de l'expérience (BaTe), ce résultat est bien connu pour les méthodes DFT. Cependant en utilisant l'approximation mBJ, le gap du composé BaTe est amélioré et se rapproche de celui de l'expérimental.

Tableau III.5 : Gaps énergétiques calculés pour différentes concentrations *x* pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ en utilisant WC-GGA, PBE-GGA, mBJ

Eg (eV)	x	*Présent travail*			*Expt*	*Autres calculs*
		WC	*PBE*	*mBJ*		
$Pb_{1-x}Sr_xTe$	*0*	*0.636*	*0.821*	*1.169*	*0.190* [a]	*0.737* [c], *0.643* [d]
	0.125	*0.708*	*0.862*	*1.210*		
	0.25	*0.782*	*0.936*	*1.277*		
	0.375	*0.927*	*1.062*	*1.371*		
	0.5	*1.055*	*1.177*	*1.444*		
	0.625	*1.26*	*1.357*	*1.569*		
	0.75	*1.370*	*1.462*	*1.629*		
	0.875	*1.493*	*1.541*	*1.908*		
	1	*1.576*	*1.792*	*2.467*		*1.71* [b], *1.807* [e]
$Pb_{1-x}Ba_xTe$	*0*	*0.636*	*0.821*	*1.169*	*0.190* [a]	*0.737* [c], *0.643* [d]
	0.125	*0.752*	*1.018*	*1.267*		
	0.25	*0.868*	*1.040*	*1.357*		
	0.375	*1.007*	*1.098*	*1.454*		
	0.5	*1.171*	*1.105*	*1.558*		
	0.625	*1.194*	*1.187*	*1.633*		
	0.75	*1.334*	*1.197*	*1.625*		
	0.875	*1.396*	*1.369*	*1.789*		
	1	*1.457*	*1.660*	*2.358*	*3.08* [j], *3.4* [k]	*2.36* [l], *1.58* [m], *1.65* [n]

[a]Ref.[17], [b]Ref.[18], [c]Ref.[12], [d]Ref.[13], [e]Ref.[19], [j]Ref.[20],[k]Ref.[21], [l]Ref.[22], [m]Ref.[23], [n]Ref. [24].

III.2.2.2 Origine du facteur de désordre

Nos calculs GGA et mBJ montrent que le gap énergétique augmente de façon non-linéaire avec l'augmentation de la teneur en Sr ou Ba. Donc nous avons calculé le paramètre de désordre total (bowing) en ajustant les courbes obtenues des gaps en fonction de la concentration à une fonction quadratique. Les résultats obéissent aux relations suivantes :

$$\boldsymbol{Pb_{1-x}Sr_xTe(PBE)} => \begin{cases} \boldsymbol{E_g^{(PBE-mBJ)} = 1,21875 - 0,50876x + 1,68806x^2} \\ \boldsymbol{E_g^{(PBE-GGA)} = 0,8119 + 0,44509x + 0,54217x^2} \end{cases} \quad \text{(III.7)}$$

$$\boldsymbol{Pb_{1-x}Sr_xTe(WC)} => \begin{cases} \boldsymbol{E_g^{(WC-mBJ)} = 1,09199 + 0,30372x + 1,49178x^2} \\ \boldsymbol{E_g^{(WC-GGA)} = 0,61343 + 0,80194x + 0,18526x^2} \end{cases} \quad \text{(III.8)}$$

$$\boldsymbol{Pb_{1-x}Ba_xTe(PBE)} => \begin{cases} \boldsymbol{E_g^{(PBE-mBJ)} = 1,21875 - 0,50876x + 1,68806x^2} \\ \boldsymbol{E_g^{(PBE-GGA)} = 0,8119 + 0,44509x + 0,54217x^2} \end{cases} \quad \text{(III.9)}$$

$$\boldsymbol{Pb_{1-x}Ba_xTe(WC)} => \begin{cases} \boldsymbol{E_g^{(WC-mBJ)} = 1,21875 - 0,50876x + 1,68806x^2} \\ \boldsymbol{E_g^{(WC-GGA)} = 0,8119 + 0,44509x + 0,54217x^2} \end{cases} \quad \text{(III.10)}$$

Les termes quadratiques sont les paramètres du bowing. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le **tableau III.6**. On sait que les principaux paramètres influant sur la valeur et la nature du gap énergétique est la différence des paramètres cristallins des composés binaires parents et la différence des électronégativités des atomes constituant l'alliage **[24, 25]**. Afin de mieux comprendre les origines physiques du bowing dans ces alliages, nous avons adopté la procédure de Bernard et Zunger **[26],** dans laquelle le paramètre de désordre (bowing) (*b*) est décomposé en trois contributions physiques distinctes. En tenant compte du fait que la dépendance de ce paramètre à la composition est marginale et par conséquent les auteurs ont limité leurs calculs pour la concentration $x = 0.5$. Le coefficient global du paramètre de désordre à $x = 0.5$ mesure le changement du gap selon la réaction :

$$AB(a_{AB}) + AC(a_{AC}) \rightarrow AB_{0.5}C_{0.5}(a_{eq}) \quad \text{(III.11)}$$

où a_{AB} et a_{AC} sont les paramètres du réseau des composés binaires AB et AC, respectivement et a_{eq} est le paramètre du réseau d'équilibre de l'alliage. Nous décomposons la réaction (3) en trois réactions :

$$AB(a_{AB}) + AC(a_{AC}) \xrightarrow{VD} AB(a) + AC(a), \quad \text{(III. 12)}$$

$$AB(a) + AC(a) \xrightarrow{CE} AB_{0.5}C_{0.5}(a), \quad \text{(III.13)}$$

$$AB_{0.5}C_{0.5}(a) \xrightarrow{SR} AB_{0.5}C_{0.5}(a_{eq}) \quad \text{(III.14)}$$

La première équation présente l'influence de la déformation du volume (VD) sur le bowing. Sa contribution correspondante b_{VD} reflète la réponse relative de la structure de bande des composés binaires AB et AC à une pression hydrostatique, qui résulte du changement de leurs paramètres du réseau individuels à celui de l'alliage $a = a(x)$ (Loi de Végard). La seconde réaction, est attribuée au transfert de charge (b_{CE}) et reflète l'effet du transfert de charge qui est dû au comportement des liaisons atomiques à la valeur du paramètre du réseau a. La dernière étape mesure le b_{SR} qui représente le changement du à la relaxation structurale, en passant de l'alliage non relaxé à celui relaxé. Finalement, nous obtenons le paramètre du désordre total (bowing) comme suit :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad \text{(III.15)}$$

$$b_{VD} = 2\left[\varepsilon_{AB}(a_{eq}) - \varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a_{eq}) - \varepsilon_{AC}(a)\right] \quad \text{(III. 16)}$$

$$b_{CE} = 2\left[\varepsilon_{AB}(a) + \varepsilon_{AC}(a) - 2\varepsilon_{ABC}(a)\right] \quad \text{(III.17)}$$

$$b_{SR} = 4\left[\varepsilon_{ABC}(a) + \varepsilon_{ABC}(a_{eq})\right] \quad \text{(III.18)}$$

où ε est le gap d'énergie qui a été calculé pour les paramètres cristallins et les structures atomiques indiqués. Les termes d'énergie figurant dans les équations (III.16) - (III.18) sont déterminés séparément par un calcul de structure de bandes en utilisant les deux approches, GGA et mBJ. Les résultats obtenus pour les différentes contributions au bowing total sont rassemblés dans le **tableau III.6**. Ce tableau contient également les valeurs du paramètre du désordre «bowing» obtenues par l'ajustement de la courbe donnant la variation du gap en fonction de la concentration par une fonction quadratique. Le paramètre du désordre de l'alliage $Pb_{1-x}Ba_xTe$ est plus important que celui de l'alliage $Pb_{1-x}Sr_xTe$. Pour les alliages étudiés, nous constatons que la contribution dominante est celle du terme b_{CE} (L'effet du transfert de charge), ceci est dû à la différence d'électronégativité des atomes Pb (2,33), Sr (0.95) ou Ba (0.89). Nous notons que pour les deux alliages, les valeurs du paramètre du désordre (bowing) obtenues par l'ajustement à l'aide de la fonction quadratique concordent assez bien avec celles obtenues par l'approche de Zunger.

Tableau.III.6 : Paramètres du désordre b (bowing) des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ calculés par la méthode de Zunger et par un ajustement quadratique en fonction de la concentration *x* en utilisant la WC-GGA, PBE-GGA et mBJ.

		L'approche de Zunger			*Ajustement Quadratique*			*C=5/4 Δ_x*
		mBJ	***WC***	***PBE***	***mBJ***	***WC***	***PBE***	
$Pb_{1-x}Sr_xTe$	b_{VD}	*0,02758*	*0,05126*	*0,02868*				
	b_{CE}	*1,47838*	*0,15276*	*0,49122*				
	b_{SR}	*0,30816*	***0***	*-0,0027*				
	b	***1,81412***	***0,20402***	***0,51718***	***1,68806***	***0,18526***	***0,54217***	***1.725***
$Pb_{1-x}Ba_xTe$	b_{VD}	*-0,0981*	*0,40016*	*0,2537*				
	b_{CE}	*0,88964*	*0,96924*	*-0,0912*				
	b_{SR}	*-0,0332*	*0,5302*	*-0,0328*				
	b	***0.75832***	***1.8996***	***0,1953***	***0.74138***	***1.9181***	***0,2458***	***1.8***

III.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe, *ε(ω)*, qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. En effet lors de l'interaction d'une onde avec un matériau, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (permittivité) ε. La connaissance de la constante diélectrique permet de calculer les différentes fonctions optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité etc… La connaissance de l'indice de réfraction et des paramètres diélectriques optiques est essentielle pour les dispositifs tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs. Leurs valeurs sont souvent nécessaires pour interpréter divers types de données spectroscopiques liées aux interactions atomiques microscopiques.

III.2.3.1 Cadre théorique

La détermination du comportement d'un matériau soumis à une onde électromagnétique d'intensité suffisamment faible peut se résumer au calcul de perturbation de ce système par

cette onde. La réponse des électrons d'un solide peut être décrite macroscopiquement, par la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\vec{k},\omega)$ qui relie le vecteur champ électrique $\vec{E}$ au vecteur déplacement électrique dans le solide $\vec{D}$.

$$\vec{D}(\vec{k},\omega) = \tilde{\varepsilon}(\omega)\,\vec{E}(\vec{k},\omega) \qquad \text{(III.19)}$$

$\tilde{\varepsilon}$ peut être considérée comme une grandeur locale qui dépend seulement de ω, car dans le domaine optique $\vec{k}$ est petit.

Dans le cas d'un champ dynamique, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe **[27-29]** :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \qquad \text{(III.20)}$$

Ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 à la fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions permises entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ **[30-32]** :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2}\right)\sum_{i,j}\int \left|\langle i|M|j\rangle\right|^2 f_i(1-f_j)\,\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\,d^3k \qquad \text{(III.21)}$$

où les $\langle i|M|j\rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, *i* et *j* sont les états, initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{ème}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{ème}$ état. Le produit $\left|\langle i|M|j\rangle\right|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états *i* de la bande de valence et les états *j* de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac: $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu. D'une manière générale, les parties réelle et imaginaire ε_1 et ε_2 d'une fonction réponse sont reliées par des relations dites de Kramers- Kronig **[33, 34]** :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P\int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\left(\omega'^2 - \omega^2\right)} d\omega' \quad \text{(III.22)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\left(\omega'^2 - \omega^2\right)} d\omega' \quad \text{(III.23)}$$

où ω est la fréquence et *P* la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Dans nos calculs l'indice de réfraction est donné par la relation **[35-37]** :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2}\right]^{1/2} \quad \text{(III.24)}$$

où ε_1 et ε_2 sont la partie réelle et imaginaire la fonction diélectrique respectivement, à basses fréquences ($\omega = 0$) l'expression précédente devient :

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad \text{(III.25)}$$

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans le code Wien2k pour le calcul de la fonction diélectrique comme illustré sur la **figure III.9**.

- La routine « optic » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{fk} | e_h . p | \varphi_{ik} \rangle$.

- Le calcul des composantes de ε_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ε_2. Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.

- L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de ε_1 est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau » Δc. Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement Lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental.

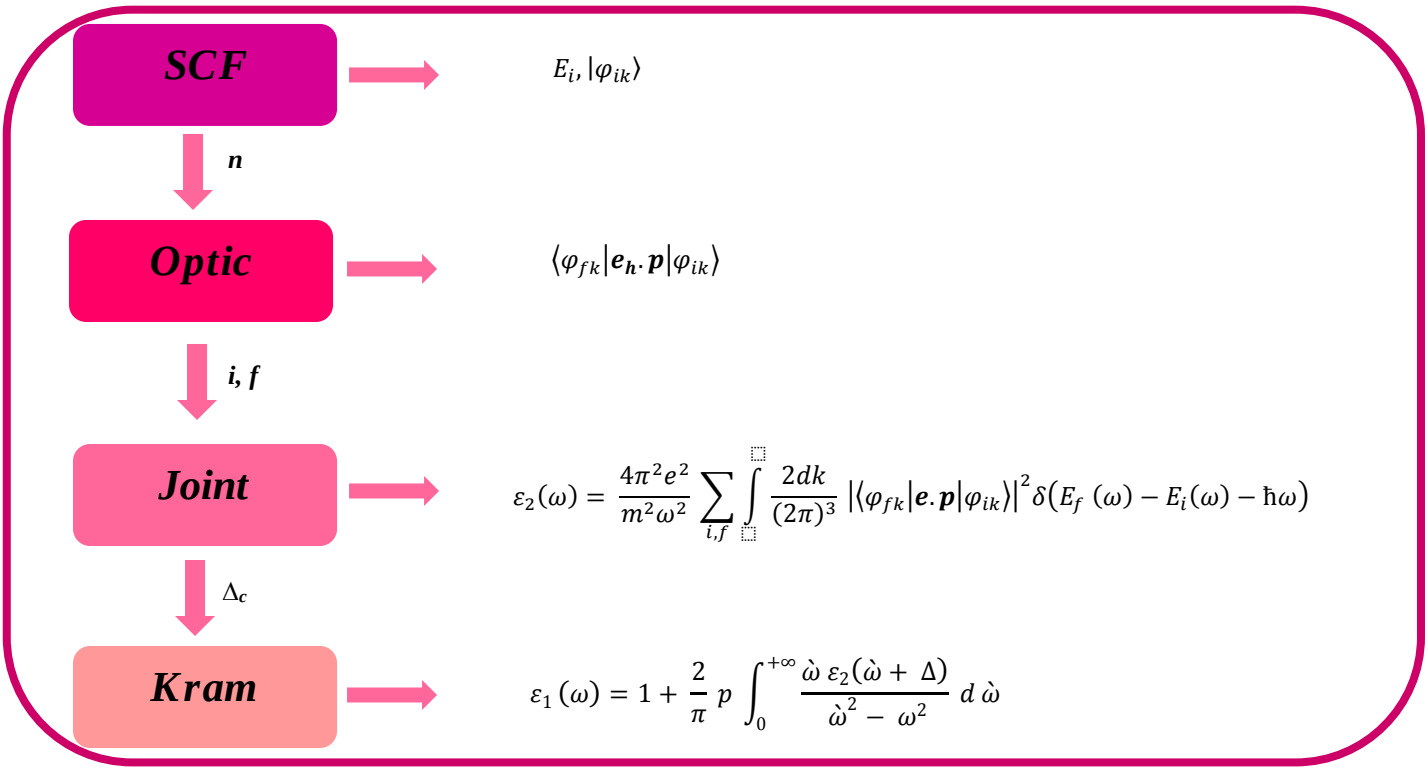


Fig. III.9: Schéma des différentes étapes de calcul de la constante diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k. En encadré les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée

III.2.3.2 Evolution de la partie réelle de la fonction diélectrique

La fonction diélectrique décrit la réponse du matériau suite à l'application d'un champ électrique tel qu'une onde lumineuse oscillante **[38].** La quantité $\varepsilon_1(\omega)$ représente la polarisation d'un matériau lorsqu'un champ électrique est appliqué en raison de la création de dipôles électriques dans le matériau.

La **figure III.10** et **11** montrent l'évolution de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident pour les alliages ternaires $Pb_xSr_{1-x}Te$ et $Pb_xBa_{1-x}Te$ respectivement. À partir de ces figures, nous observons que la variation de ε_1 atteint un pic aigu pour des faibles valeurs de l'énergie incidente, puis se rapproche d'une valeur négative dans une région d'énergie moyenne, poursuivi d'une faible valeur positive dans la région de hautes énergies. Le pic primaire dans chacune des courbes ε_1 est dû à la transition inter-bande des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Pour les composés binaires parents nous constatons un pic principal plus intense autour de 1.78 eV pour PbTe, 1.84 eV pour SrTe et 2.14 eV pour BaTe. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule aux énergies 2.27 eV pour PbTe, 2.51eV pour SrTe et 5.64 eV pour BaTe. Le pic principal est suivi par une structure oscillante autour de zéro puis le spectre devient négatif, un minimum suivi par une lente progression vers zéro aux environs de 5 eV pour PbTe,

8 eV pour SrTe et 10 eV pour BaTe. Le pic ayant l'intensité la plus élevée est observé dans le composé PbTe. Concernant les alliages ternaires, les pics d'intensité élevée apparaissent aux énergies : 1.54, 1.62, 1.75, 1.81, 1.89, 1.84, 1.92 eV, pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$ tandis que pour $Pb_{1-x}Ba_xTe$ et pour les mêmes concentrations les pics apparaissent aux énergies : 1.62, 1.56, 1.70, 1.78, 1.92, 1.75, 1.92 eV, respectivement. Ces énergies correspondent aux concentrations allant de 0.125 à 0.875 et correspondent aux transitions inter-bande.

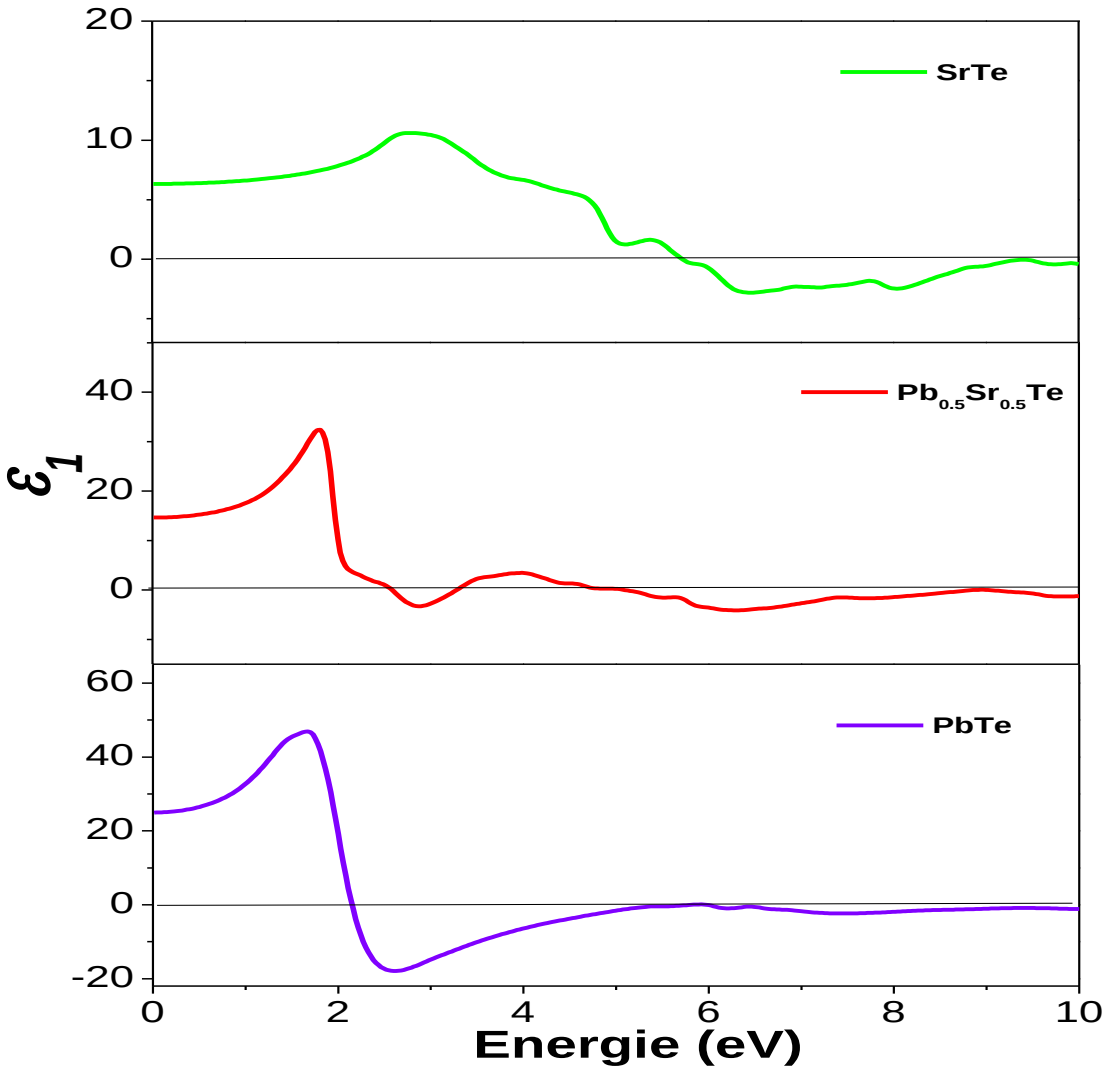


Fig. III.10: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$

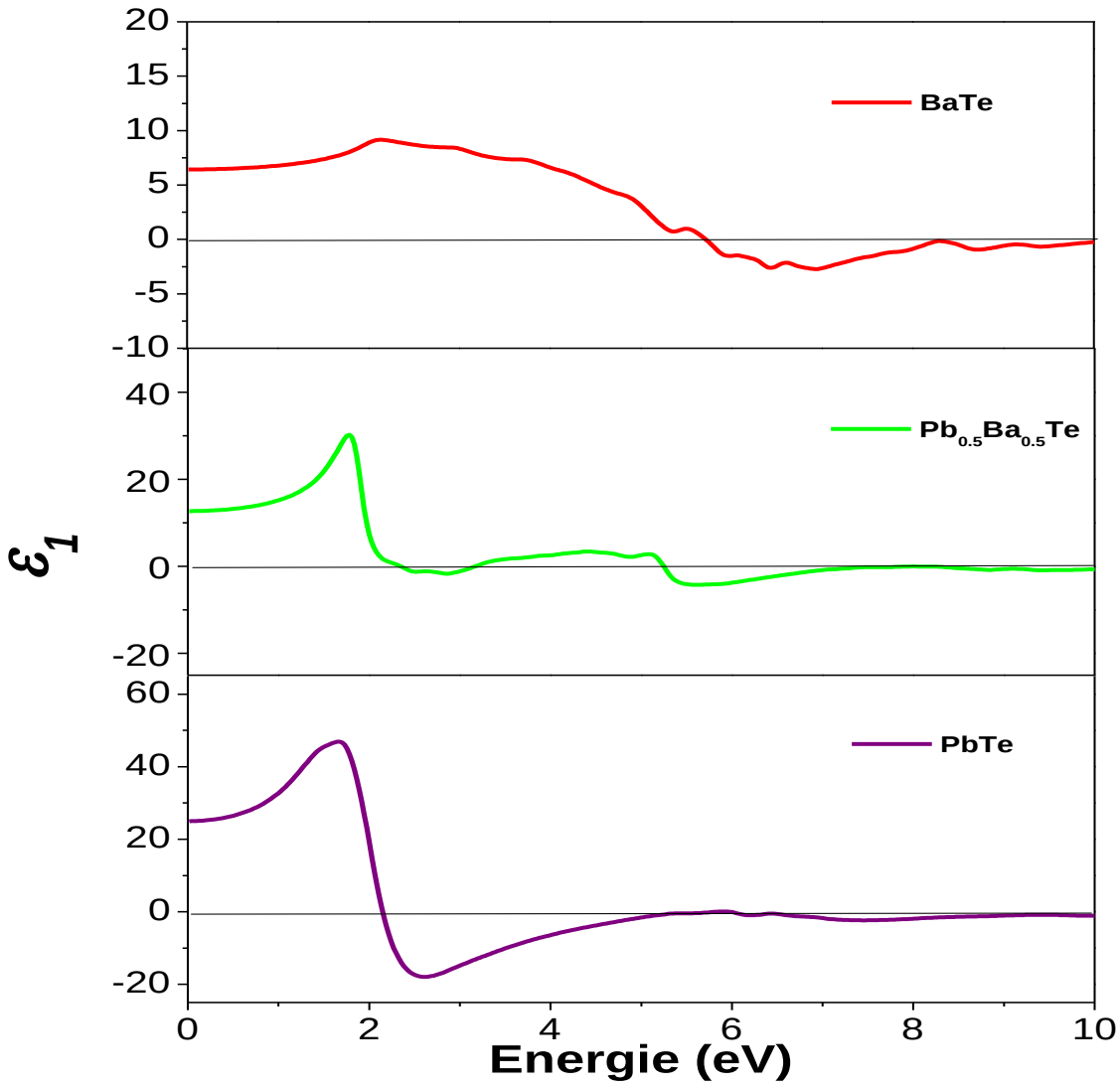


Fig. III.11 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Ba_xTe$

La limite de fréquence zéro de la partie réelle des fonctions diélectriques $\varepsilon_1(0)$, connue sous le nom de la constante diélectrique statique, est le paramètre le plus attirant et dépend fortement de l'énergie de la bande interdite. Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ pour tous les composés binaires précités et leurs alliages ternaires sont énumérées dans **le tableau III.7**. Dans ce tableau, nous avons également présenté des valeurs de $\varepsilon_1(0)$ mesurées expérimentalement **[39]** et calculées théoriquement **[40-41]**. Pour l'alliage $Pb_{1-x}Sr_xTe$, nos valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$ sont supérieurs à celles mesurées expérimentalement et à celles calculées théoriquement pour les concentrations 0 et 1 (PbTe et SrTe), le même comportement est observé pour l'alliage

Tableau III.7 : Valeurs de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\mathbf{0})$, comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux

	$Pb_{1-x}Sr_xTe$			$Pb_{1-x}Ba_xTe$		
x	$\varepsilon_1(0)$	***Expérimental***	***Autres calculs***	$\varepsilon_1(0)$	***Expérimental***	***Autres calculs***
1	*6,32*	*4.91* [a]	*5.99* [b]	*6,43*	*4.71* [a]	*5.11* [c]
0.875	*8,21*			*7,39*		
0.75	*10,37*			*9,44*		
0.675	*11,65*			*10,11*		
0.5	*14,64*			*12,71*		
0.375	*16,80*			*14,28*		
0.25	*21,62*			*16,97*		
0.125	*24,10*			*20,28*		
0	*26,68*		*16.89* [d]	*26,68*		*16.89* [d]

[a] Réf. [39], [b] Réf. [40], [c] Réf. [17] et [d] Réf. [41]

$Pb_{1-x}Ba_xTe$. D'après nos résultats, nous remarquons que les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ de tous les composés et alliages, à l'exception des composés SrTe et BaTe, listées sont supérieures à 7.0. Un matériau ayant une valeur de $\varepsilon_1(0)$ supérieure à 7,0 est connu comme matériau diélectrique élevé et convient à la fabrication de dispositifs microélectroniques **[41]**. A partir du **tableau III.7**, $\varepsilon_1(0)$ diminue avec l'augmentation de la concentration *x* du substituant pour chacun des atomes de Sr ou Ba dans la cellule unitaire. En comparant les **tableaux III.5** et **III.7**, nous observons également que $\varepsilon_1(0)$ diminue avec l'augmentation de l'énergie de bande interdite pour un atome du substituant donné.

III.2.3.3 Evolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique

La partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique représente l'absorption dans un matériau **[38]**. Quand un matériau est transparent, $\varepsilon_2(\omega)$ est nul, mais devient non nul lorsque l'absorption commence. Les **figures III.12** et **13** montrent la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$. Sur ces figures, nous observons l'existence d'un pic primaire maximum qui reflète l'absorption maximal de ces matériaux dans la région des basses énergies de 1.0 à 3.0 eV et cela dans chacune des courbes ε_2. Par conséquent, la forte absorption dans la partie infrarouge et la limite supérieure de la région visible de ces matériaux les rendent des candidats prometteurs pour des applications dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques.

Après initiation du dopage, il a été observé l'apparition d'un petit pic secondaire à côté du pic primaire dans la région d'énergies de 4 à 9 eV. Avec l'augmentation de la concentration *x*, la valeur de pic secondaire augmente et sa position se déplace marginalement, tandis que celle du pic primaire diminue. Enfin pour BaTe et SrTe, chacun des pics secondaires a fusionné presque entièrement avec leurs pics primaires respectifs.

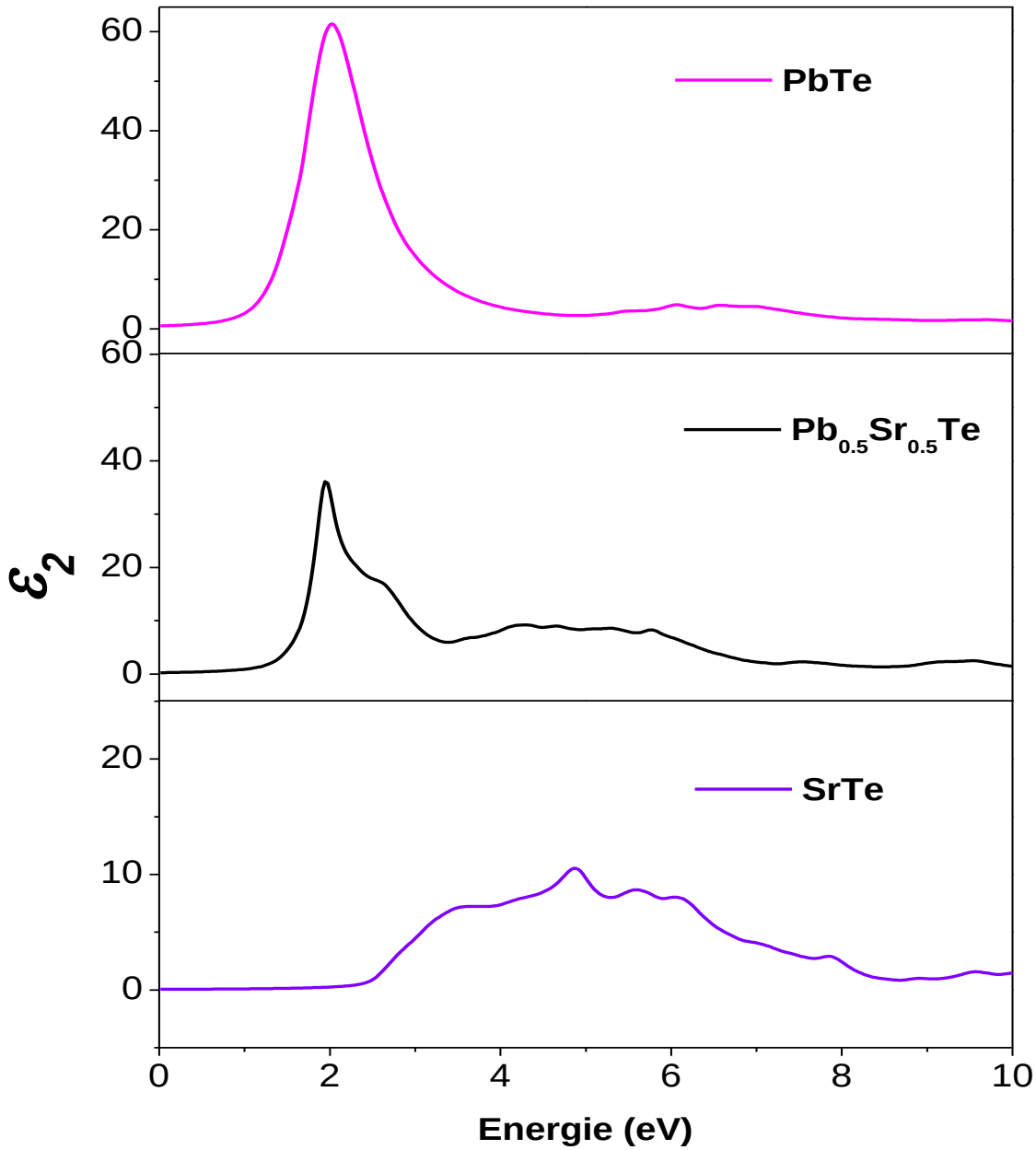


Fig. III.12 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$

Les pics de toutes les courbes $\varepsilon_2(\omega)$ sont dus aux transitions électroniques directes et indirectes de la bande de valence vers la bande de conduction. Les points critiques dans les courbes $\varepsilon_2(\omega)$ pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ à différentes valeurs x sont listés dans **le tableau III.8**. Il ressort de ce tableau, que pour chacun des atomes du substituant, $\varepsilon_{2max}(\omega)$ a tendance à apparaître à des valeurs d'énergie plus élevées. De plus, nous observons qu'avec l'augmentation de la concentration x, le pic primaire pour chaque courbe $\varepsilon_2(\omega)$ est décalé vers la région d'énergie du photon incident plus élevée.

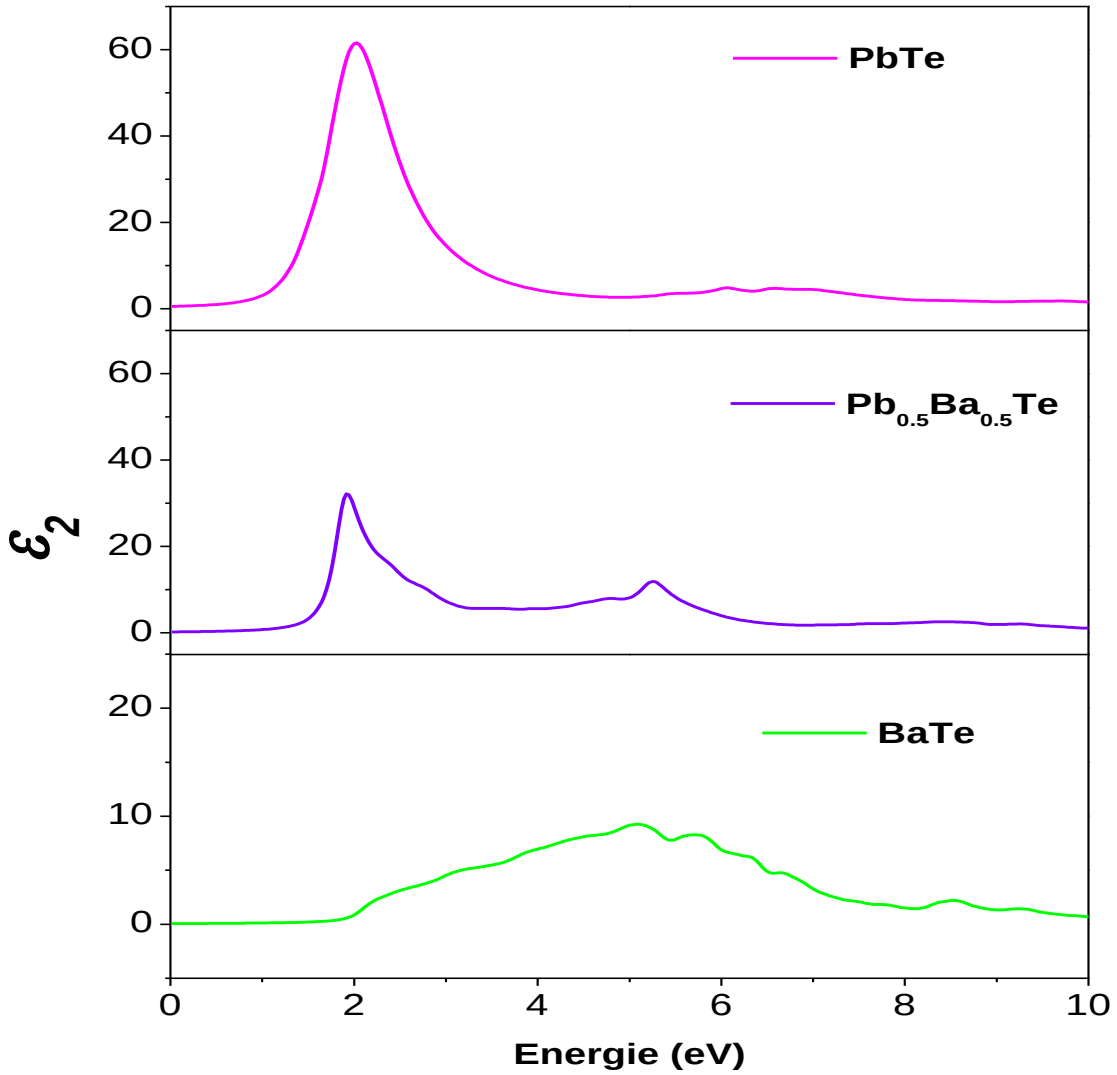


Fig. III.13 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Ba_xTe$

Tableau III.8 : Valeurs de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_{2max}(\omega)$, comparées à d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

	$Pb_{1-x}Sr_xTe$			$Pb_{1-x}Ba_xTe$		
x	$\varepsilon_{2max}(\omega)$	***Expérimental***	***Autres calculs***	$\varepsilon_{2max}(\omega)$	***Expérimental***	***Autres calculs***
1	*10.53*		*9* [a]	*9.25*		*8* [b]
0.875	*9.16*			*9.69*		
0.75	*16.57*			*17.11*		
0.675	*23.6*			*24.08*		
0.5	*36.11*			*32.20*		
0.375	*40.71*			*33.96*		
0.25	*58.39*			*50.35*		
0.125	*58.27*			*47.69*		
0	*61.58*	*63.7* [c], *50* [d]	*42.0* [b]	*61.58*	*63.7* [c], *50* [d]	*42.0* [b]

[a] Réf. [41], [b] Réf. [42], [c] Réf. [43] et [d] Réf. [44].

Nous constatons que l'absorption commence aux énergies 0.88, 1.78 et 1.67 eV pour les composés PbTe, SrTe et BaTe respectivement. Par identification avec la structure de bande, ces énergies correspondent aux gaps optiques directe (**L→L**) pour PbTe et gap indirecte (**Γ →X**) pour SrTe et BaTe. Le maximum de l'absorption pour les trois composés binaires est situé à 1.97, 4.88 et 5.07 eV pour PbTe, SrTe et BaTe respectivement. Ces absorptions sont dues aux transitions (**W→W**). On peut également observer dans ces spectres l'existence d'un pic situé aux énergies 5.02, 9.94 et 8.53 eV pour ces mêmes matériaux respectivement, il est attribué aux transitions (**X→X**). Concernant les alliages ternaires nous relevons des valeurs d'énergies coïncidentes au pic d'intensité élevée de (2.0 à 2.19 eV) pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et de (de 1.94 à 2.08eV) pour $Pb_{1-x}Ba_xTe$, ces énergies correspondent aux concentrations allant de 0.125 à 0.875. Ces valeurs concordent aux énergies dues aux transitions inter-bande (**R→R**).

III.2.3.4 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction décrit le comportement de la lumière dans un milieu ; il dépend de la longueur d'onde du rayon lumineux incident. Les variations de l'indice de réfraction $n(\omega)$ pour les composés binaires précités et leurs alliages ternaires en fonction de l'énergie du photon incident sont montrées sur les **figures III.14** et **III.15**. Le pic primaire dans chacune des courbes

de l'indice de réfraction, situées dans la région d'énergie incidente 0.0 - 5.0 eV, est dû aux fréquences proches de la résonance et est lié à la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La valeur de $n(\omega)$ à la limite de fréquence zéro du photon incident est appelée indice de réfraction statique $n(0)$.

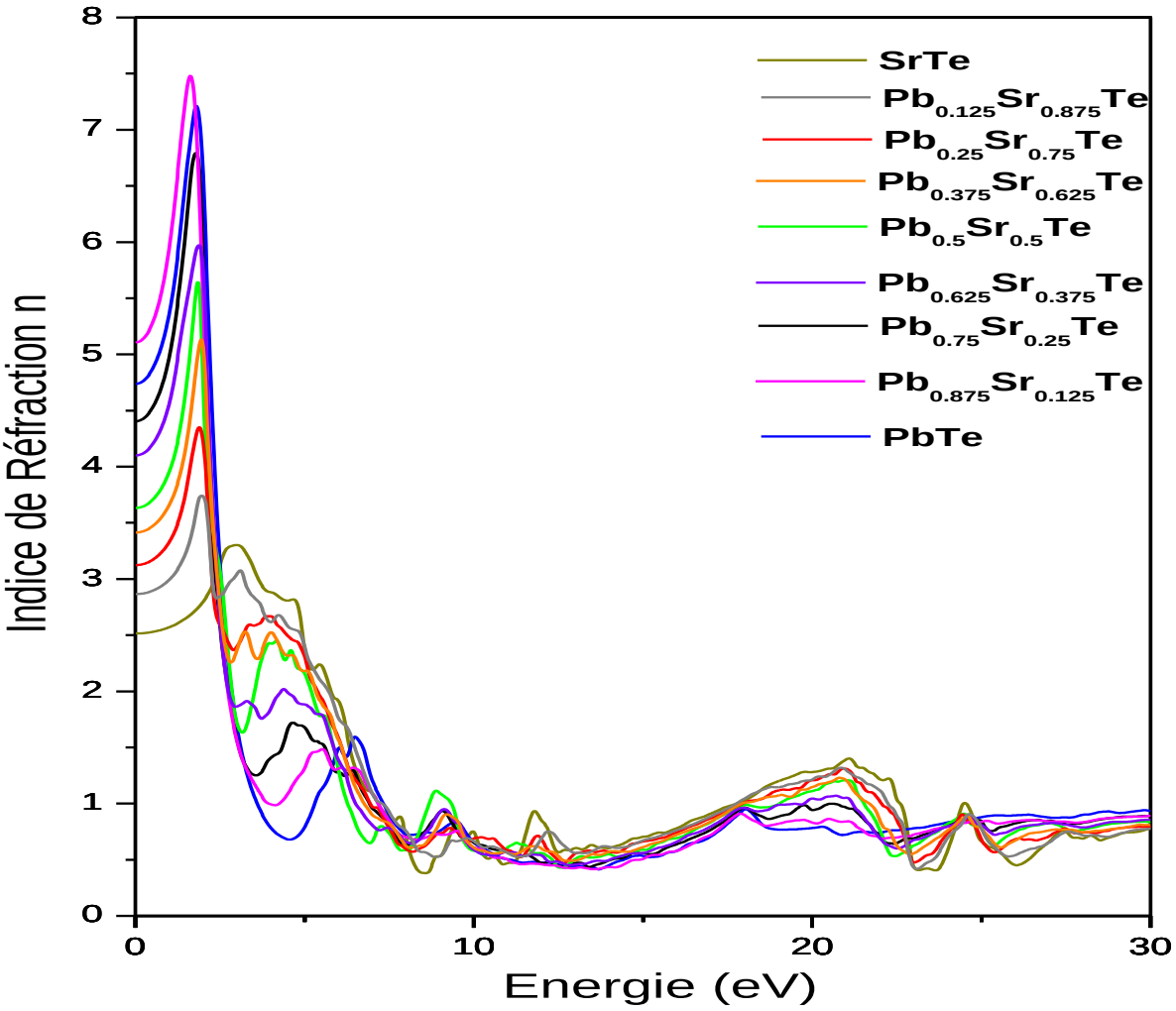


Fig. III.14. : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$

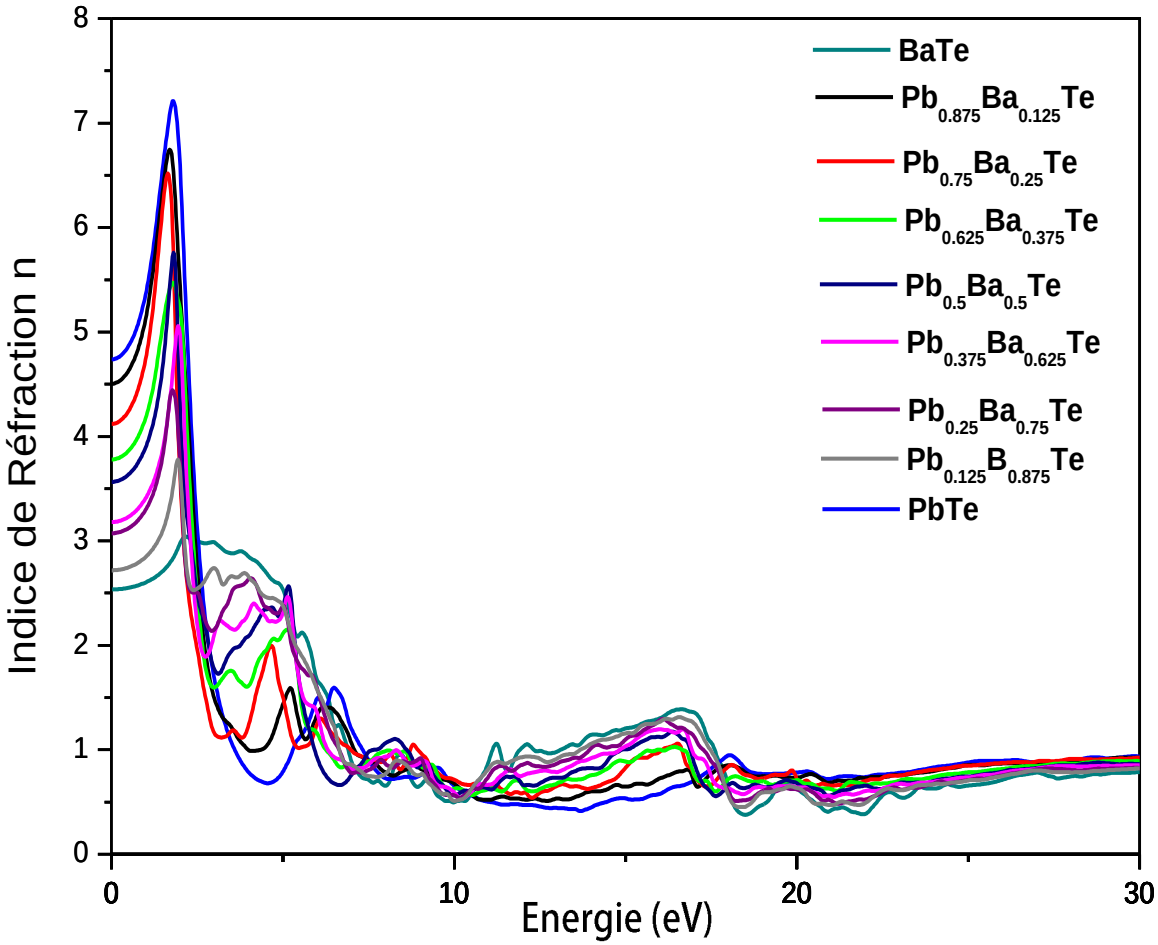


Fig. III.15 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les alliages $Pb_{1-x}Ba_xTe$.

A partir du **tableau III.9**, nous remarquons qu'il y a augmentation des valeurs de l'indice de réfraction statique *n(0)* avec la décroissance de la concentration *x*, tandis que pour la même décroissance de concentration le gap énergétique diminue. Il existe une étude reliant le gap énergétique et l'indice de réfraction. Ceci est confirmé dans les relations empiriques donnant l'indice de réfraction dans l'étude qui suit. Sur la **figure III.16** nous avons présenté la variation de l'indice de réfraction statique en fonction de la composition *x* du substituant (Sr ou Ba). Les spectres de l'indice de réfraction des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ sont très similaires. A partir de ces variations, il est évident qu'après initiation du dopage, l'indice de réfraction statique *n(0)* varie presque linéairement avec *x*, ainsi qu'un léger écart par rapport à la linéarité est observé.

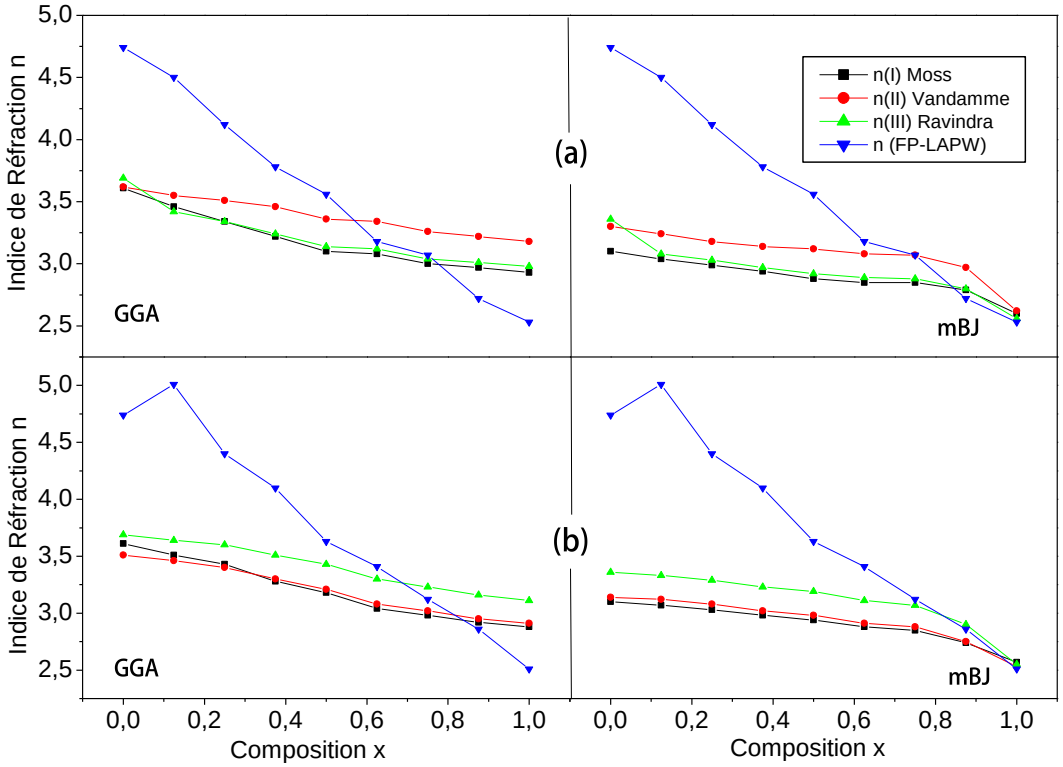


Fig. III.16 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la composition *x* pour les alliages : (a) $Pb_{1-x}Ba_xTe$ et (b) $Pb_{1-x}Sr_xTe$.

La dépendance à la concentration des indices de réfraction statiques a été calculée à l'aide de méthodes empiriques : la relation de Moss modifiée basée sur un modèle atomique **[45]** et la relation de Ravindra *et al*. **[46]**, qui régit la variation linéaire de l'indice de réfraction avec l'énergie, ainsi que la relation empirique d'Hervé et Vandamme **[47]**.

Cependant, dans ces relations l'indice de réfraction *n* est indépendant de la température et de l'énergie photonique incidente et est directement lié au gap énergétique de la bande interdite (*Eg*), ces relations sont données comme suit :

1. La formule de Moss **[45]** basée sur le modèle atomique :

$$E_g n^4 = k \qquad \text{(III.26)}$$

où E_g est l'énergie du gap et *k* est une constant avec la valeur de 108 eV.

2. La relation de Ravindra *et al*. **[46]** est donnée par :

$$n = \alpha + \beta E_g \qquad \text{(III.27)}$$

où $\alpha = 4.084$ et $\beta = -0.62\ eV^{-1}$

3. La relation empirique de Herve et Vandamme **[47]** avec A = 13.6 eV et B = 3.4 eV.

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{Eg+B}\right)^2} \qquad \text{(III.28)}$$

Les résultats obtenus pour l'indice de réfraction à l'aide de ces relations empiriques ainsi que ceux obtenus par la méthode FP-LAPW sont donnés dans le **tableau III.9**, et ils sont comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Nos résultats obtenus par la méthode FP-LAPW, se rapprochent mieux à ceux de l'expérience que ce obtenus par les relations empiriques. On peut déduire également que l'indice de réfraction de ces matériaux a une valeur qui varie de 2.51 à 4.74.

On observe que pour chacun des atomes alcalino-terreux Sr ou Ba, l'indice de réfraction statique diminue avec l'augmentation de la concentration x, et augmente avec la décroissance de la bande interdite. De telles variations de *n(0)* avec *x* conduisent à des matériaux ayant des

Tableau III.9*:* Indice de Réfraction statique des alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ pour différentes compositions *x*.

	x	*Moss n(I)*		*Ravindra n(II)*		*Herve Vandamme n(III)*		*FP-LAPW*	*Exp.*	*Autres calculs*
		GGA	*mBJ*	*GGA*	*mBJ*	*GGA*	*mBJ*			
	1	*2.88*	*2.57*	*3.11*	*2.55*	*2.91*	*2.53*	*2.51*	*2.41* [a]	*2.29* [b]
	0.875	*2.92*	*2.74*	*3.16*	*2.90*	*2.95*	*2.75*	*2.86*		
	0.75	*2.98*	*2.85*	*3.23*	*3.07*	*3.02*	*2.88*	*3.12*		
	0.675	*3.04*	*2.88*	*3.30*	*3.11*	*3.08*	*2.91*	*3.41*		
$Pb_{1-x}Sr_xTe$	*0.5*	*3.18*	*2.94*	*3.43*	*3.19*	*3.21*	*2.98*	*3.63*		
	0.375	*3.28*	*2.98*	*3.51*	*3.23*	*3.30*	*3.02*	*4.10*		
	0.25	*3.43*	*3.03*	*3.60*	*3.29*	*3.40*	*3.08*	*4.40*		
	0.125	*3.51*	*3.07*	*3.64*	*3.33*	*3.46*	*3.12*	*5.01*		
	0	*3.61*	*3.10*	*3.69*	*3.36*	*3.51*	*3.14*	*4.74*	*5.64* [c]	*4.67* [d]
	1	*2.93*	*2.60*	*2.98*	*2.56*	*3.18*	*2.62*	*2.53*		
	0.875	*2.97*	*2.79*	*3.01*	*2.80*	*3.22*	*2.97*	*2.72*		
	0.75	*3.00*	*2.85*	*3.04*	*2.88*	*3.26*	*3.07*	*3.07*		
	0.625	*3.08*	*2.85*	*3.12*	*2.89*	*3.34*	*3.08*	*3.18*		
$Pb_{1-x}Ba_xTe$	*0.5*	*3.10*	*2.88*	*3.14*	*2.92*	*3.36*	*3.12*	*3.56*		
	0.375	*3.22*	*2.94*	*3.24*	*2.97*	*3.46*	*3.18*	*3.78*		
	0.25	*3.34*	*2.99*	*3.34*	*3.03*	*3.55*	*3.24*	*4.12*		
	0.125	*3.46*	*3.04*	*3.42*	*3.08*	*3.62*	*3.30*	*4.50*		
	0	*3.61*	*3.10*	*3.69*	*3.36*	*3.51*	*3.14*	*4.74*	*5.64* [c]	*4.67* [d]

[a][48] [b][49] [c][50] [d][51]

intervalles de bande plus grands et des indices de réfraction plus petits. Dans ce tableau, nous avons également présenté des valeurs mesurées expérimentalement de *n(0)* des composés binaires de PbTe, SrTe et BaTe à des fins de comparaison, qui sont proches de nos valeurs calculées. Par contre pour les alliages nous n'avons pas trouvé des résultats à comparer dans la littérature.

III.2.4 Propriétés thermiques

La connaissance du comportement des solides, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes sévères telles que les conditions à haute température et à haute pression, présente un grand intérêt tant pour la recherche fondamentale que pour les applications technologiques.

Pour calculer les propriétés thermiques des matériaux considérés dans le présent travail, nous avons employé un programme de calcul appelé GIBBS. Ce programme a été élaboré par Blanco et ces collègues **[52, 53]**. Étant donné l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), le programme GIBBS utilise le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye $\theta(V)$. Pour déterminer l'EOS et le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m) théoriquement on doit obtenir la fonction de Gibbs non-équilibre $G^*(V; P, T)$.

III.2.4.1 Modèle de Debye

Le modèle de Debye tient compte de la dispersion des phonons d'une manière simplifiée. Il considère le solide comme un ensemble de $3N_{at}$ oscillateurs pour lesquels la dispersion, pour chaque polarisation, est de la forme: $\omega = \bar{v}\, k$. En d'autres termes, tous les modes sont considérés comme acoustiques, avec la même valeur moyenne de la vitesse.

Dans ce modèle, les vibrations du réseau sont traitées de manière harmonique. Il offre également la possibilité d'introduire, de manière simple mais efficace, la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs, mais il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique, cette dernière garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression **[54, 55]**. Cependant, en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit modèle Quasi-harmonique de Debye **[56]**.

Le modèle quasi-harmonique de Debye

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. La détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS). L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Expérimentalement, les paramètres de l'EOS sont déterminés en ajustant les valeurs expérimentales de volume et pression à une équation empirique. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Les obtenir nécessite de prendre en considération le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. Lorsqu'un système est amené à une température T, et subit une pression hydrostatique constante P, l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs **[57]** (hors- équilibre)

$$G^*(V;P,T) = E(V) + PV + A_{Vib}[\theta(V);T] \qquad \text{(III.29)}$$

où *E(V)* est l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes de simulations (classiques ou ab-initio), *PV* correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{Vib} est le terme vibrationnel qu'on peut obtenir en utilisant le modèle de Debye de la densité d'état des phonons **[58, 59]**.

$$A_{Vib}(\theta;T) = nk_BT\left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln\left(1-e^{-\theta/T}\right) - D\left(\theta/T\right)\right] \qquad \text{(III.30)}$$

où *n* est le nombre d'atomes par cellule unitaire et *D(θ/T)* représente l'intégrale de Debye. Dans ce cas, ce sont les vibrations du réseau qui assurent le transfert de la chaleur dans le matériau. En effet sous l'action d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration dont la fréquence est une fonction du module élastique et de la masse volumique du solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon). Aussi, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons, leur contribution est incluse dans le terme de l'énergie libre de Helmholtz (A_{vib}) qui intervient dans l'équation de l'énergie de Gibbs du système. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson (σ), la température de Debye peut être définie **[59]** :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B}\left[6\pi^2 V^{1/2} n\right]^{1/3} f(\sigma)\sqrt{\frac{B_s}{M}} \qquad \text{(III.31)}$$

où *M* est la masse moléculaire du composé, *n* le nombre d'atomes par unité moléculaire, *Bs* est le module de compressibilité adiabatique approximé par la compressibilité statique *B(V)* **[61]**, soit :

$$B_s \cong B(V) = V\left\{\frac{d^2 E(V)}{dV^2}\right\} \qquad \text{(III.32)}$$

La fonction *f*(σ) est définit par **[58-61]** :

$$f(\sigma) = \left\{3\left[2\left(\frac{21+\sigma}{31-2\sigma}\right)^{3/2} + \left(\frac{11+\sigma}{31-\sigma}\right)^{3/2}\right]^{-1}\right\}^{1/3} \qquad \text{(III.33)}$$

Le facteur de Poisson est égal à 0.25 **[62]**. En conséquence, la fonction de Gibbs *G (V ; P, T)* peut être minimiser par rapport au volume :

$$\left[\frac{\partial G^*(V,P,T)}{\partial V}\right]_{P,T} = 0 \qquad \text{(III.34)}$$

La résolution de l'équation (III.34) donne l'équation d'état thermique (EOS) : V(P,T). Le module de compressibilité thermique B_T, la capacité calorifique C_V et l'entropie *S* sont donnés comme suit **[63]** :

$$B_T(P,V) = V\left(\frac{\delta^2 G^*(V;P,T)}{\delta V^2}\right)_{P,T} \qquad \text{(III.35)}$$

$$C_V = 3nk_B\left[4D\left(\theta/T\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T}-1}\right] \qquad \text{(III.36)}$$

$$S = nk\left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3\ ln\left(1-e^{-\theta T}\right)\right] \qquad \text{(III.37)}$$

Loi de Dulong-Petit

La loi de Dulong-Petit (*Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit*, 1819) **[64]**, observée dans le courant du XIXe siècle, stipule que la chaleur spécifique des cristaux monoatomiques à la température ambiante est, pour une mole de matière, généralement très proche de 3R. L'explication fut fournie par Boltzmann, en 1871, à partir du principe d'équipartition de l'énergie. Boltzmann avait imaginé que les atomes sont liés aux noeuds d'un réseau et soumis à des forces de rappel dérivant d'une énergie potentielle dont le minimum définit la position d'équilibre. Au mouvement de chacun d'eux dans une direction particulière est associée une énergie $\varepsilon_i = P_i^2/2m + Cx_i^2/2$. Le principe d'équipartition de l'énergie énonce que chaque degré de liberté quadratique indépendant possède une énergie moyenne égale à k_BT/2. Prenant en compte les 3 directions de l'espace, l'énergie moyenne d'une mole vaut donc:

$U = 3\ N\ k_B T = 3RT$, ce qui conduit à la relation de Dulong-Petit : $\boldsymbol{C_V = 3R}$

D'après ce résultat, C_V est complètement indépendante de la masse atomique *M*. Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température.

III.2.4.2 Paramètre de maille

Les variations du paramètre du réseau avec la température des deux alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ sont illustrées dans la **figure III.17 a** et **b**. Vu la similitude des courbes obtenus, nous avons pris comme prototype une concentration $x = 0.25$ pour les deux alliages. A partir de cette figure **III.17**, la constante du réseau augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la température pour des pressions données. En augmentant la pression le taux de croissance en fonction de la température diminue. Cependant, pour une température donnée, le paramètre cristallin diminue avec l'augmentation de la pression. En conséquence le taux d'augmentation du paramètre de maille avec la température diminue en augmentant la pression. On comparant entre les graphes *a* (*T*) pour les deux alliages, on peut remarquer clairement l'effet considérable de l'augmentation de la pression sur le taux de variation de *a* avec la température : le taux de croissance du paramètre du réseau avec la température décroit significativement quand la pression augmente.

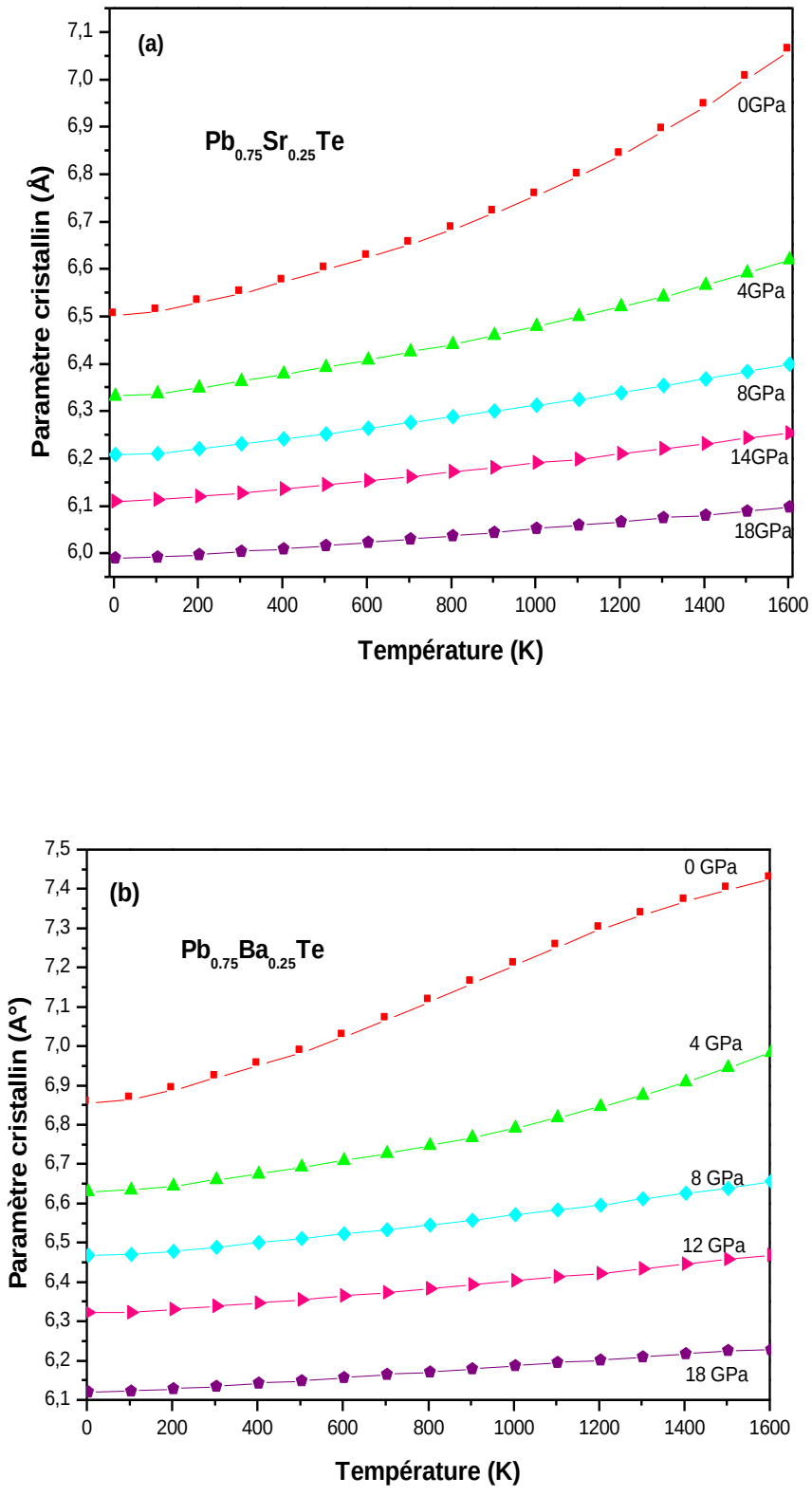


Fig III.17 : Variation du paramètre cristallins (a) $Pb_{1-x}Sr_xTe$ (b) $Pb_{1-x}Ba_xTe$ en fonction de la température à différentes pressions pour x=0.25

A 300 K et pour 0 GPa, nous avons obtenues les valeurs de paramètres cristallins résumées dans le **tableau III.10**. Il est bien claire que le paramètre de maille du ternaire $Pb_{1-x}Ba_xTe$ est plus élevés que celui du $Pb_{1-x}Sr_xTe$, le fait que le paramètre réseau du binaire parent $a_{BaTe} > a_{SrTe}$.

Tableau III.10: Valeurs de paramètres cristallins des deux alliages ($Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$) en fonction de *x*

x	$Pb_{1-x}Ba_xTe$	$Pb_{1-x}Sr_xTe$
0	*6,48446*	*6,48446*
0.25	*6,78555*	*6,55133*
0.5	*6,92327*	*6,5985*
0.75	*7,03909*	*6,63878*
1	*7,121*	*6,65555*

III.2.4.3 Module de compressibilité

La **figure III.19** montre la dépendance du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions. Il peut être remarqué facilement à partir de ces figures que *B* décroit graduellement en fonction de la température. Pour des températures $T \geq 100$ *K*, le module de compressibilité *B* décroit linéairement avec l'augmentation de la température. Par conséquent, le cristal devient plus compressible lorsque la température augmente. La décroissance du module de compressibilité avec l'accroissement de la température s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés. Il est à noter que la proportionnalité inverse entre *B* et *a* est toujours vérifiée ; $B \sim a^{-1}$ donc $B \sim V^{-1}$ et ainsi $B \sim T^{-1}$, c'est à dire la compressibilité augmente avec l'augmentation de la température.

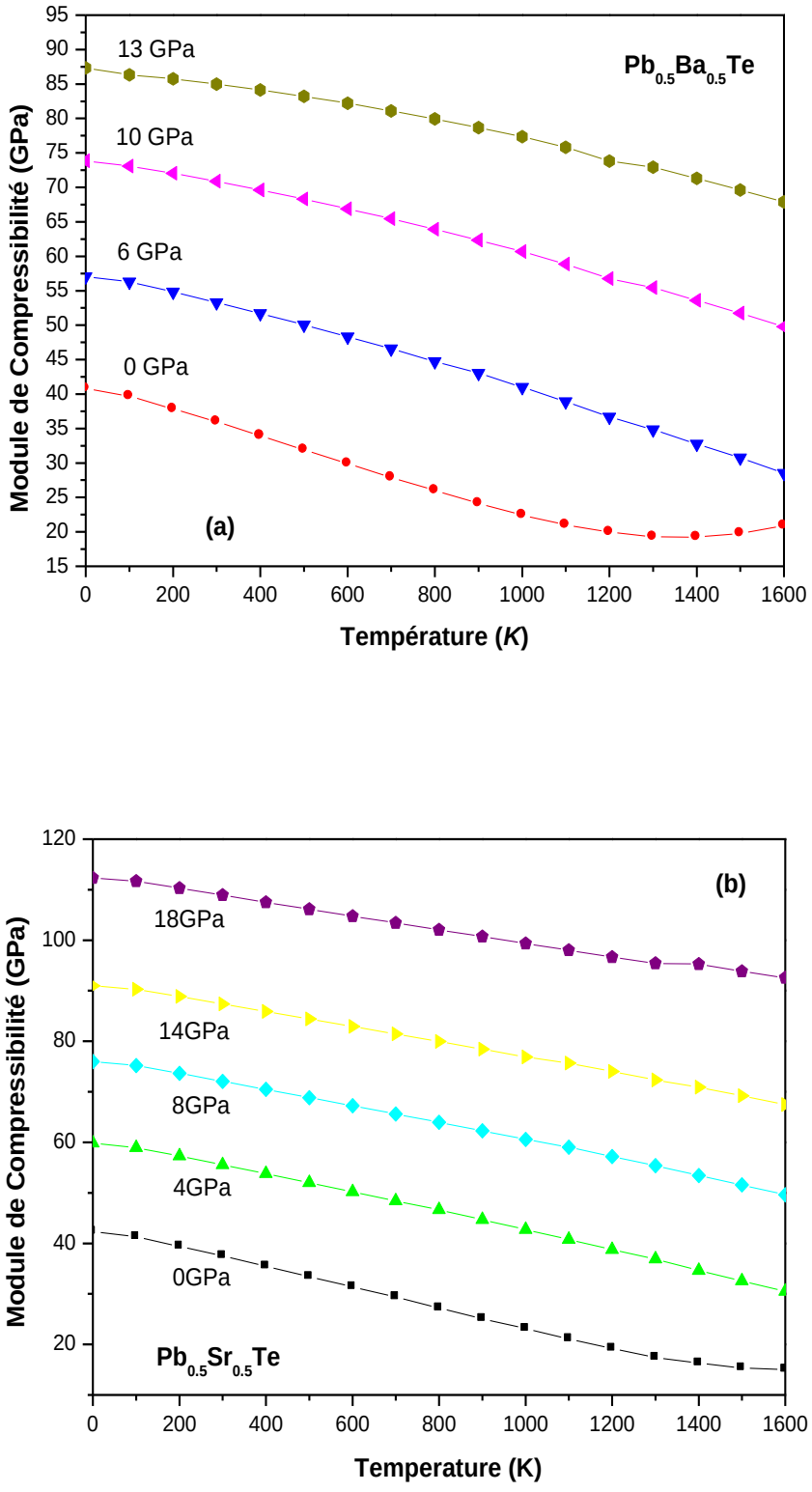


Fig. III.18 : Dépendance du module de compressibilité *B* en fonction de la température *T* à différentes pressions pour les alliages (a) $Pb_{1-x}Ba_xTe$ et (b) $Pb_{1-x}Sr_xTe$

A température ambiante (300 *K*) et 0 GPa, le module de compressibilité pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$, est supérieur à celui de $Pb_{1-x}Ba_xTe$, ce qui veut dire que l'insertion de l'atome du Strontium (Sr) rend l'alliage moins compressible qu'avec l'insertion de l'atome de Barium (Ba).

Tableau III.11 : Valeurs des modules de compressibilité des deux alliages ($Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$) en fonction de *x*.

x	***$Pb_{1-x}Ba_xTe$***	***$Pb_{1-x}Sr_xTe$***
0	*42.00*	*42.00*
0.25	*29.75*	*37.53*
0.5	*26.58*	*34.92*
0.75	*26.93*	*33.05*
1	*25.78*	*32.45*

III.2.4.4 La capacité calorifique à volume constant

La capacité calorifique est le paramètre physique qui permet de relier les variations de la température du réseau au nombre de phonons présents, sa valeur peut être calculée à partir de la relation **(III.36)**. La capacité calorifique à volume constant est désignée par le symbole C_V.

La variation de la capacité calorifique à volume constante C_V en fonction de la température à pression nulle est schématisée sur les **figures III.19** (a et b) respectivement pour $Pb_{1-x}Ba_xTe$ et $Pb_{1-x}Sr_xTe$. Il est bien clair que C_V montre le même comportement sous l'effet de la température pour les deux alliages. La capacité calorifique C_V des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de T dans la gamme considérée. A basse température, C_V augmente rapidement avec T ; C_V vérifie la loi en T^3 trouvée expérimentalement pour les basses températures. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit : $C_V \approx 3nR$ est égal à 49.87et 49.72 $J.mol^{-1}K^{-1}$ pour les binaires et 74.79 et 74.84 $J.mol^{-1}K^{-1}$ pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ respectivement ; ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Il a été trouvé que pour $T < 700$ K, C_V dépend de toutes deux, la température et la pression ; pour les deux alliages $Pb_{1-x}Ba\ (Sr)_xTe$, C_V est proportionnelle à T^3.

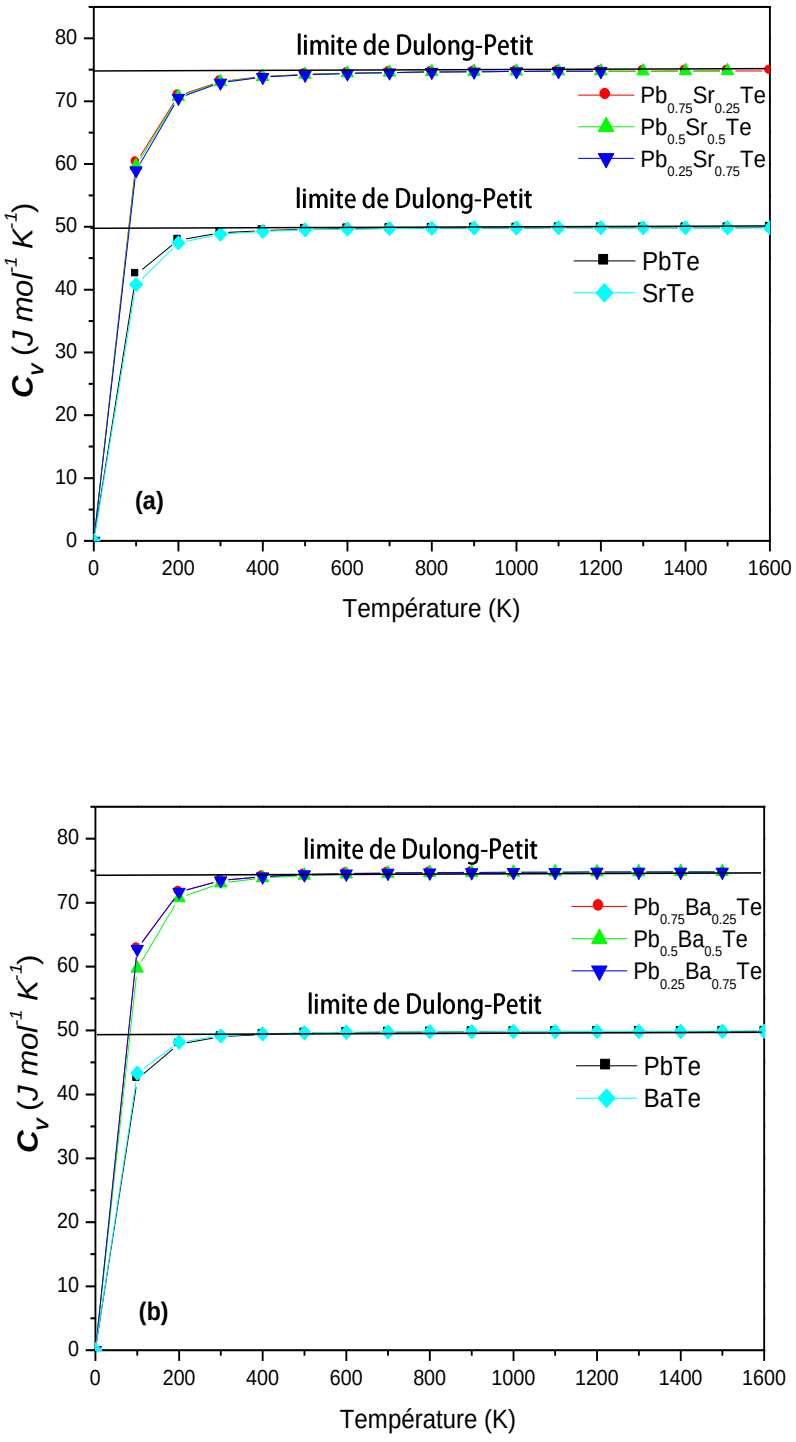


Fig.III.19 : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température à une pression nulle.

Les valeurs de C_V (en $J.mol^{-1}K^{-1}$) obtenues à T = 300 K et P = 0 GPa pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ de x = 0 jusqu'à 1 sont récapitulées dans le **tableau III.12**.

Tableau III.12 : Valeurs de $Cv(J.mol^{-1}K^{-1})$ à T=300K et P=0GPa

x	$Pb_{1-x}Ba_xTe$	$Pb_{1-x}Sr_xTe$
0	*49.01182*	*49.01182*
0.25	*73.46512*	*73.11226*
0.5	*73.48515*	*73.04628*
0.75	*73.46439*	*72.93583*
1	*49.14036*	*48.80395*

III2.4.5 Température de Debye

La température de Debye est un paramètre thermique qui caractérise le comportement de la capacité thermique des solides. Elle est définie comme la température maximale qui peut provoquer une vibration normale des atomes du réseau. Cette grandeur physique est une mesure fondamentale de la réponse vibrationnelle du matériau et elle est intimement liée aux propriétés suivantes telles que la capacité calorifique, l'expansion thermique et l'entropie vibrationnelle.

La variation de la température de Débye θ_D en fonction de la température pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ est tracée sur la **figure III.20**, les courbes montrent une diminution de θ_D avec la croissance de la température et ceci pour toutes les concentrations. On peut voir aussi que θ_D est presque constante de 0 à 200 K et diminue linéairement avec l'augmentation de la température de T > 200 K pour une pression donnée. Il est évident que la température de Debye a un comportement similaire à celui du module de compressibilité concernant sa variation avec la température. Ce résultat est conforme au fait que la température de Debye est liée au module de compressibilité, et par conséquent, un matériau dur montre une température élevée de Debye. Les valeurs calculées de θ_D à 0 K et 0 GPa, pour la concentration x = 0.5, sont égales à 208.97 et 181.07 K pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$, respectivement.

A 300 K et 0 GPa, nous avons trouvé les valeurs de θ_D résumés dans le **tableau III.13**. Ces valeurs montrent que les températures de Debye pour $Pb_{1-x}Sr_xTe$ sont plus élevées que celles obtenues pour $Pb_{1-x}Ba_xTe$. Ce résultat confirme que les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ sont plus durs que les alliages $Pb_{1-x}Ba_xTe$.

Tableau III.13 : Valeurs de θ_D **(*K*)** à T=300K et P=0GPa

x	***$Pb_{1-x}Ba_xTe$***	***$Pb_{1-x}Sr_xTe$***
0	*178.84*	*178.84*
0.25	*182.43*	*205.00*
0.5	*181.07*	*208.97*
0.75	*182.48*	*215.45*
1	*165.03*	*199.24*

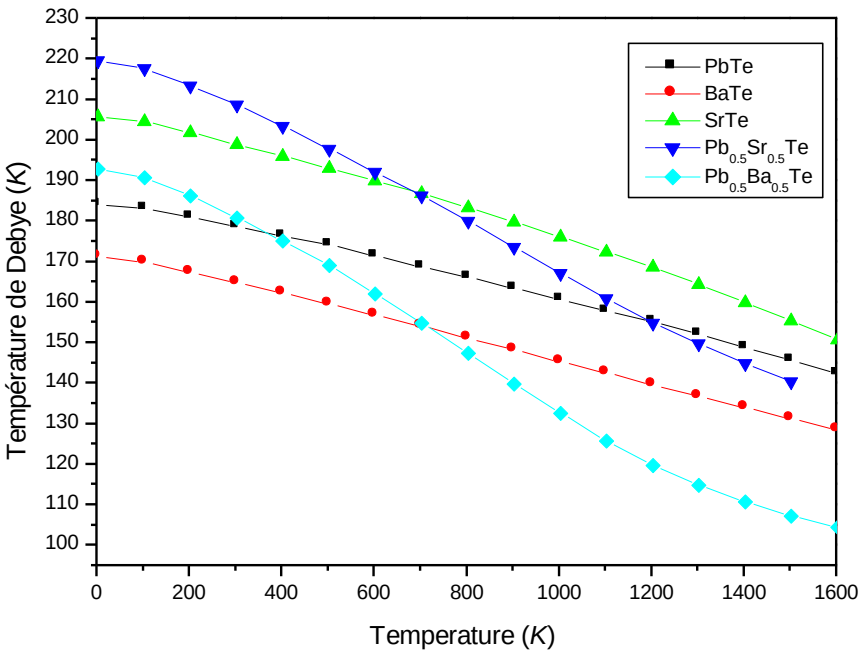


Fig. III.20 : Evolution de la température de Debye en fonction de la température pour les composés binaires PbTe, SrTe et BaTe ainsi que les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ à x=0.5

III.2.4.6 L'entropie

Désigné par le symbole S sur une échelle microscopique, l'entropie peut être définie comme une mesure du désordre d'un système. Elle décrit la dispersion de l'énergie et de la matière. Les résultats de calcul de l'entropie en fonction de la température pour les deux alliages $Pb_{0.5}Sr(Ba)_{0.5}Te$ sont illustrés sur la **figure III.21**. On remarque que l'entropie augmente

progressivement avec l'augmentation de la température à une pression donnée. Par conséquent, la contribution vibrationnelle à l'entropie augmente avec l'augmentation de la température. Il est bien connu qu'aux températures élevées, la contribution des phonons devient importante. Les valeurs calculées de l'entropie à T=300 K et P=0 GPa pour PbTe, SrTe, BaTe et leurs alliages ternaires sont résumées dans le **tableau III.14**.

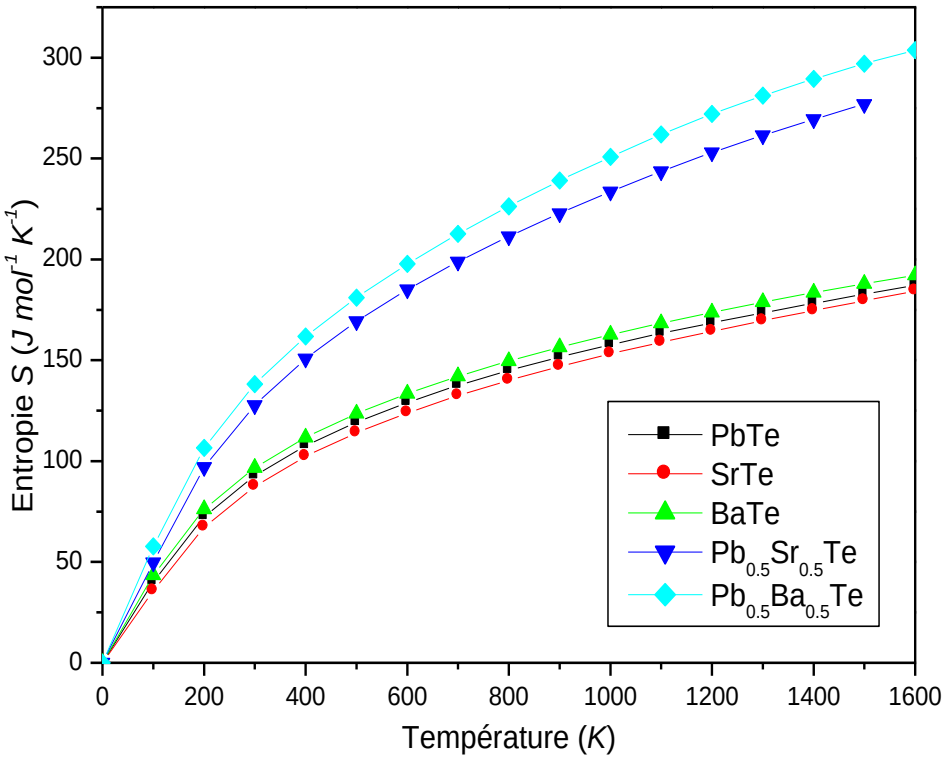


Fig. III.21 : Evolution de L'entropie *S* en fonction de la température pour les composés binaires PbTe, SrTe et BaTe ainsi que les alliages $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$ à x=0.5

Tableau III.14 : Valeurs de l'entropie *S* (J. $mole^{-1}K^{-1}$) à T=300K et P=0GPa

x	$Pb_{1-x}Ba_xTe$	$Pb_{1-x}Sr_xTe$
0	*92.76393*	*92.76393*
0.25	*137.68370*	*129.13432*
0.5	*138.23357*	*127.73389*
0.75	*137.66376*	*125.50271*
1	*96.70760*	*87.47862*

Bibliographies

[1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2008).

[2] O K. Andersen, Phys. Rev. B42 (1975) 3063.

[3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136 **(**1964**)** 864.

W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 **(**1965) 1133.

[4] Z. Wu and R E. Cohen, Phys. Rev. B73 **(**2006) 235116.

[5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci USA 30 (1944) 5390.

[7] H. G. Zimmer, H. Winzen and K. Syassen, Phys. Rev. B32 (1985) 4066.

[8] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Landolt-Bornstei, New Series, Springer, Berlin (1983).

[9] R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, Physica B339 (2003) 208.

[10] I.B. Shameen Banu, M. Rajagopalan, B. Palanivel, G. Kalpana, P. Shenbagaraman, J. Low Temp. Phys. 112 (1998) 211.

[11] M. Lach-hab, A. Dimitrios Papaconstantopoulos, M.J. Mehl, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 833.

[12] A. Zaoui S. Kacimi, M. Zaoui, B. Bouhafs, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 650.

[13] R. Dalven, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), Sol. Sta. Phys. 28, Academic, New York (1973).

[14] G. Nimtz, B. Schlicht, B. Dornhaus, Narrow Gap Semi-Conductors: Springer

[15] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, second ed. Springer Series in Solids States Sciences, Springer-Verlag, Berlin (1989).

[16] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17.

[17] M. Dadsetani, A. Pourghazi, Phys. Rev. B73 (2006) 195102.

[18] S. Labidi, H. Meradji, M. Labidi, S. Ghemid, S. Drablia and F. El Haj Hassan, Phys. Procedia 2 (2009) 1205.

[19] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1985) 4385.

[20] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H. Reshak, Comp. Mat. Sci. 38 (2006) 263.

[21] M. Ameri, A. Touia, H. Khachai, Z. Mahdjoub, M.Z. Chekroun, A. Slamani, Mat. Sci. Appl. 3 (2012) 612.

[22] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, Phys. Rev. B50 (1994) 12318.

[23] G.Q. Lin, H. Gong, P. Wu, Phys. Rev. B71 (2005) 85203.

[24] Z. Charifi, H. Baaziz, N. Bouarissa, Int. J. Mod. Phys. B18 (2004) 137.

[25] J. Van Vechten and T.K. Bergstresser, Phys. Rev. Lett. 31 (1970) 3351.

[26] J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. 34 (1986) 5992.

[27] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford (1960).

[28] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam (1956).

[29] R. De. L. Kronïg, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.

[30] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford (1973).

[31] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Phys. Rev. B66 (2002) 165105.

[32] C. Ambrosch-Draxl, R. Abt. The Calculation of Optical Properties within WIEN97

[33] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished (1998).

[34] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin, Springer-Verlag (1999).

[35] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, and J. M. Willset, Phys. Rev. B54 (1996) 1673.

[36] M. Fox, Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press (2001).

[37] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press (2002).

[38] Md. Afjalur Rahman, Md. Zahidur Rahaman, and Md. Atikur Rahman. Int. J. Mod. Phys. B30 (2016) 1650199.

[39] M. E. Lines, Phys. Rev. B41 (1990) 3372.

[40] F. Kootstra, P. L. de Boeij, J. G. Snijders, Phys. Rev. B62 (2000) 7071.

[41] S. Chattopadhyaya, R. Bhattacharjee, J. Alloys Compd. 694 (2017) 1348.

[42] S. Chattopadhyaya, R. Bhattacharjee, J. Alloys Compd. 698 (2017) 868.

[43] D. M. Korn, R. Braunstein Phys. Rev. B5 (1972) 4837.

[44] N. Suzuki, S. Adachi, Jpn. J. Apl. Phys. 33 (1994) 193.

[45] V. P. Gupta and N. M. Ravindra, Phys. Status Solidi B10 (1980) 715.

[46] N. M. Ravindra, S. Auluck and V. K. Srivastava, Phys. Status Solidi B93 (1979) 155.

[47] J. P. L. Herve and L. K. Vandamme, J. Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.

[48] T. S. Moss, G. J. Burrel and B. Ellis, Semiconductor Opto-Electronics, London, Butterworths (1973).

[49] M. A. Salem, Chin. J. Phys. 41 **(**2003) 288.

[50] A. K. Walton and T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. 81 **(**1963) 509.

[51] C. Sifi, H. Meradji, M. Slimani, S. Labidi, S. Ghemid, E. B. Hanneche and F. El Haj Hassan, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 195401.

[52] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco , J. Mol. Struct. Theochem. 368 **(**1996) 245.

[53] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 **(**2004) 57.

[54] M. A. Blanco, Local quantum methods for the simulation of ionic materials. Fundamentals, algorithms, and applications, PhD Thesis, Universidad de Oviedo (1997).

[55] R. Terki, Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique (2005).

[56] P. Debye, Ann. Phys. 39 **(**1912) 789.

[57] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press (1971).

[58] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A.Martín Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.

[59] M. A. Blanco, A.Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theo chem. (1996) 368 245.

[60] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. (2004) 158 57.

[61] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B63 (2001) 094107.

[62] J. P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, Oxford (2000).

[63] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A65 (1952) 349.

[64] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

Conclusion Générale

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des alliages à base de plomb $Pb_{1-x}M_xTe$ (M ≡ Sr et Ba). En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées comme sont implémentées dans le code Wien2k. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, deux approximations ont été utilisées : la PBE-GGA et la WC-GGA. Pour les propriétés électroniques, en plus de ces deux approximations, et dans le but d'améliorer les gaps énergétiques sous-estimés par ces approches, la mBJ a été utilisée. Les propriétés thermiques ont été déterminées en utilisant l'approximation quasi-harmonique de Debye implémentée dans le code GIBBS.

En premier lieu, nous avons présenté une étude des propriétés structurales, des composés PbTe, SrTe, BaTe et leurs alliages ternaires $Pb_{1-x}Sr_xTe$ et $Pb_{1-x}Ba_xTe$. Le paramètre cristallin *a* et le module de compressibilité *B* sont évalués. Nous avons montré que les valeurs calculés pour le paramètre cristallin et le module de compressibilité sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement et calculées théoriquement. A partir de l'évolution du module de compressibilité en fonction de la concentration *x*, il s'est avéré que l'alliage $Pb_{1-x}Sr_xTe$ est moins compressible que $Pb_{1-x}Ba_xTe$.

Concernant les propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bandes d'énergie avec trois approximations différentes telle que la WC-GGA, la PBE-GGA et la mBJ. Le composé PbTe possède un gap direct (L→L), les alliages à différentes concentrations possèdent également un gap directe (R→R), par contre BaTe et SrTe sont des semi-conducteurs à gap indirecte (Γ→X). L'investigation de la variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré une variation non linéaire, ceci est interprété par un facteur de désordre ''bowing''Ce dernier a été calculé par l'approche de Zunger et par l'ajustement quadratique de la courbe donnant la variation du gap en fonction de la concentration à une fonction quadratique. Pour nos alliages étudiés, nous constatons que la contribution dominante est celle du terme b_{CE} (L'effet du transfert de charge), elle est due à la différence d'électronégativité des atomes Pb (2,33), Sr (0.95) ou Ba (0.89).

L'étude des propriétés optiques de ces composés est réalisée, à travers l'étude de la constante diélectrique et l'indice de réfraction en utilisant la transformation mathématique appelée **Kramer-Kronig**. Nos résultats de l'indice de réfraction, la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles ainsi que les résultats théoriques. Pour l'indice de réfraction statique nous avons

employé trois modèles empiriques (***Moss, Hervé et Vandamme et ravindra***) pour comparaison. Nos valeurs obtenues par la méthode FP-LAPW, se rapprochent mieux à celles de l'expérience et que celles calculées par les modèles empiriques.

Pour les propriétés thermiques, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye pour explorer des différentes quantités physique des composés ternaires $Pb_{1-x}M_xTe$ (M ≡ Sr et Ba) sous l'effet de la température entre 0 et 1600 K et de la pression entre 0 et 18 GPa. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour l'ensemble des deux composés étudiés pour des différentes concentrations. Nous avons également montré les effets thermiques sur certaines propriétés macroscopiques de ces composés telle que le paramètre cristallin, le module de compressibilité, la capacité calorifique C_V, la température de Debye θ_D et l'entropie S.

En conclusion, la méthode FP-LAPW s'est révélée bien appropriée pour l'étude des différentes propriétés physique de nos systèmes. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est très efficace pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux. A travers les résultats obtenus, ces alliages ternaires sont très utiles pour la conception de dispositifs optoélectroniques, microélectroniques et luminescents, ayant une réponse plus rapide et un rendement élevé, travaillant dans la région infrarouge et visible du spectre.