



**Faculté des Sciences
Département de Physique**

Année/2021

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : **Physique de la matière condensée**

Intitulée :

**Etude ab-initio des propriétés physiques des
chalcogénures des inter-alcalins CsNaX (X=S, Se et Te) et
des super-réseaux à base de chalcogénures de béryllium
BeX (X=S, Se et Te)**

présentée par

HECIRI Djamila

Directeur de thèse : **BELKHIR Hafid** Prof. Univ. BADJI Mokhtar - Annaba

Devant le jury :

Président : **GHERS Mokhtar** Prof. Univ. BADJI Mokhtar - Annaba

Examineurs : **BENNECER Badis** Prof. Univ. 08 mai 45 - Guelma

TRIKI Houria Prof. Univ. BADJI Mokhtar - Annaba

ZANAT Kamel Prof. Univ. 08 mai 45 - Guelma

YANDJAH Louardi M.C.A. Univ. M.C. Messâadia - Souk Ahras

Dédicace

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mes parents.

La mémoire de ma sœur Hayette.

Mon mari et mes chers enfants Marwa, Adnane et Safa.

Mes sœurs.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces de la Matière Solide (LESIMS), Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar d'Annaba.

Je remercie en premier lieu mon Dieu de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

Mes remerciements les plus profonds vont à Monsieur Hafid BELKHIR, Professeur à l'université d'Annaba et directeur de cette thèse pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et le soutien constant durant ces années.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à Monsieur Mokhtar GHERS, Professeur à l'université d'Annaba pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens vivement à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Badis BENNECER, Professeur à l'université de Guelma ; à Madame Houria TRIKI, Professeur à l'université d'Annaba ; à Monsieur Kamel ZANAT, Professeur à l'université de Guelma ; à Monsieur Louardi YANDJAH , Maître de conférences classe A à l'université de Souk Ahras, qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à la soutenance de cette thèse.

Enfin, je remercie vivement tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin au cours de ces années pour terminer ce travail.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons réalisé une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec les orbitales locales (FP-LAPW+LO) afin de déterminer certaines propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs. Nous nous sommes intéressés aux chalcogénures des inter-alcalins CsNaX ($X=\text{S}$, Se et Te) et les super-réseaux à base des chalcogénures de béryllium BeX ($X=\text{S}$, Se et Te). Ces matériaux peuvent être des candidats potentiels pour nombreuses applications du point de vue de leurs propriétés étudiées.

Nous avons effectué une étude détaillée sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des ternaires CsNaX ($X=\text{S}$, Se et Te). Les résultats structuraux sont en bon accord avec les données expérimentales. Les composés CsNaX ($X=\text{S}$, Se et Te) sont des matériaux ductiles et des semi-conducteurs à gap indirect ($Z-\Gamma$).

L'étude qui a été réalisée sur les super-réseaux à base de chalcogénures de béryllium $\{(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1, (\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1 \text{ et } (\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1\}$ suivant l'axe de croissance (001), englobe les propriétés structurales, électroniques et optiques ainsi que l'effet de la pression sur ses propriétés. Nos résultats montrent que ces super-réseaux sont des semi-conducteurs. Nous avons identifié l'origine des différents pics et structures des spectres optiques. Nous avons constaté que la plupart de l'anisotropie observée dans les spectres optiques provient de la déformation survenant au cours du processus de croissance.

Mots clés :

Calculs Ab-initio, Chalcogénures des métaux inter-alcalins, Super-réseaux, Propriétés élastiques, Propriétés électroniques, Propriétés optiques.

Abstract

In this thesis work, we carried out a theoretical study using the augmented plane waves linearized method plus local orbital (FP-LAPW+LO) in order to determine certain physical properties of semiconductor materials. We were interested in the inter-alkali metal chalcogenides CsNaX (X=S, Se and Te) and the superlattices based on the beryllium chalcogenides BeX (X=S, Se and Te). These materials can be potential candidates for numerous applications from the point of view of their studied properties.

We have carried out a detailed study on the structural, elastic and electronic properties of ternaries CsNaX (X = S, Se and Te). The structural results are in good agreement with the experimental data. The compounds CsNaX (X = S, Se and Te) are ductile materials and semiconductors with indirect band gaps (Z- Γ).

The study which was carried out on beryllium chalcogenide superlattices $\{(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1, (\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1 \text{ and } (\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1\}$ along the growth axis (001), includes the structural, electronic and optical properties as well that the effect of pressure on its properties. Our results show that these superlattices are semiconductors. We have identified the origin of the different peaks and structures of the optical spectra. We have found that most of the anisotropy observed in the optical spectra comes from the strain occurring during the growth process.

Keywords :

Ab-initio calculations, Ternary inter-alkali metal chalcogenides, Superlattices, Elastic properties, Electronic properties, Optical properties.

ملخص

في هذا البحث قمنا بإجراء دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجات المستوية خطيا مضاف إليها المدار المحلي (FP-LAPW+LO) من أجل تحديد الخصائص الفيزيائية لمركبات أشباه النواقل. لقد كان اهتمامنا بالمركبات CsNaX (S, Se et Te) والشبكات الفائقة القائمة على المركبات BeX (X= S, Se et Te) و من الممكن أن تكون هذه المواد المحتملة مرشحة للعديد من التطبيقات وذلك من خلال خصائصها المدروسة. لقد أجرينا دراسة مفصلة حول الخصائص البنيوية و المرونية والإلكترونية للمركبات الثلاثية CsNaS و CsNaSe و CsNaTe. النتائج البنيوية تتوافق مع النتائج التجريبية بشكل جيد. تصنف هذه المركبات على أنها مواد لدنة وأنها من أشباه النواقل ذات فجوات طاقة غير مباشرة (Z- Γ). الدراسة التي أجريت على الشبكات الفائقة $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$ ، $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ و $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$ على طول محور النمو (001) تضمنت الخصائص البنيوية؛ الإلكترونية والضوئية وكذلك تأثير الضغط على هذه الخواص. تظهر النتائج المتحصل عليها أن هذه الشبكات الفائقة هي من أشباه النواقل. لقد تم تحديد أصل القيم العظمى وكذلك بعض القيم المختلفة الظاهرة في منحنيات الأطياف الضوئية. لقد وجدنا أن معظم التباين الملاحظ في منحنيات الأطياف الضوئية يأتي من التشوه الذي يحدث أثناء عملية النمو.

الكلمات المفتاحية :

حسابات Ab-initio، الكوجينيدات المعادن القلوية، الشبكات الفائقة، الخصائص المرونية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الضوئية.

Sommaire

Introduction Générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Chapitre I

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-1 Introduction.....	05
I-2 L'équation de Schrödinger.....	06
I-2-1 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	07
I-2-2 L'approximation de Hartree-Fock.....	08
I-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	11
I-2-1 La densité électronique comme variable de base.....	11
I-2-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	12
I-2-3 L'approche de Kohn et Sham.....	13
I-2-4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	17
I-2-4-1 Approximation de la densité locale.....	17
I-2-4-2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
I-2-5 La solution des équations de Kohn et Sham.....	18
Références.....	21

Chapitre II

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

II-1 Introduction.....	22
II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	22
II-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	25
II-3-1 Principe de la méthode LAPW.....	25
II-3-2 Les énergies de linéarisation (E_l).....	26
II-3-3 Détermination des fonctions de base.....	27
III-3-3-1 Les fonctions radiales non relativistes.....	27

III-3-3-2 Les fonctions radiales relativistes.....	29
III-3-3-3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	31
II- 4 Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	32
II-4-1 Construction des étoiles (Stars).....	33
II-4-2 La construction des harmoniques du réseau.....	35
II-5 Détermination des potentiels.....	37
II-5-1 Le potentiel coulombien.....	37
II-5-2 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	40
II-6 Les équations variationnelles.....	41
II-7 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	42
II-7-1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO).....	42
II-7-2 La méthode APW+LO.....	43
II-8 Le code WIEN2k.....	44
Références.....	47

Chapitre III

Les chalcogénures des inter-alcalins CsNaX (X=S, Se et Te)

III-1 Introduction.....	48
III-2 Détails de calcul.....	49
III-3 Les propriétés structurales.....	50
III-4 Les propriétés élastiques.....	52
III-4-1 Les constantes élastiques.....	52
III-4-2 Etude des propriétés mécaniques.....	54
III-4-3 La température de Debye (θ_D).....	58
III-4-4 Etude de l'anisotropie.....	59
III-5 Les propriétés électroniques.....	69
III-5-1 La structure de bandes.....	69
III-5-2 La densité d'états.....	73
III-5-3 La densité de charge.....	76
III-6 Conclusion.....	78
Références.....	80

Chapitre IV**Étude des super-réseaux à base de chalcogénures
de béryllium BeX (X=S, Se et Te)**

IV-1 Introduction.....	83
IV-1-1 Définition d'un super-réseau.....	84
IV-1-2 Différents types de super-réseaux.....	85
IV-1-3 Le désaccord de maille.....	86
IV-1-4 Super-réseau déformé.....	86
IV-2 Méthode et détail de calcul.....	87
IV-3 Résultats et Discussion.....	88
IV-3-1 Etude des propriétés structurales.....	88
IV-3-2 Etude des propriétés électroniques.....	91
IV-3-3 Etude des propriétés optiques.....	102
IV-4 Conclusion.....	117
Références.....	119
Conclusion Générale.....	121

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau III-1	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètres du réseau a (Å), c (Å), le rapport c/a , les coordonnées internes z_{Cs} et z_X , le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés par la WC-GGA et comparés avec les données expérimentales pour les composés $CsNaX$ ($X = S, Se$ et Te).	51
Tableau III-2	Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques des composés $CsNaX$ ($X = S, Se$ et Te).	53
Tableau III-3	Les propriétés mécaniques des composés $CsNaX$ ($X = S, Se$ et Te).	55
Tableau III-4	La densité (en g/cm^3), la vitesse du son (en m/s) et la température de Debye (en K) des composés $CsNaX$ ($X = S, Se$ et Te).	59
Tableau III-5	L'indice d'anisotropie universel (A^U), l'indice d'anisotropie de compression (A_B et A_G), et l'indice d'anisotropie de cisaillement avec les facteurs d'anisotropie (A_1, A_2 et A_3) des composés $CsNaX$ ($X = S, Se$ et Te).	60
Tableau III-6	Les vitesses sonores anisotropes (en km/s) pour les composés $CsNaS, CsNaSe$ et $CsNaTe$.	62
Tableau III-7	Valeurs des gaps directs, indirects et les largeurs de bande de valence supérieure (UVBW) des trois composés $CsNaS, CsNaSe$ et $CsNaTe$ calculées à l'aide des approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ.	72
Tableau VI-1	Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau a (Å), c (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés par la LDA et comparés avec les calculs théoriques par MET.	91

Tableau IV-2	Valeurs des gaps d'énergie et la largeur de la bande de valence (VBW) (en eV) calculées par la LDA pour les super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	93
Tableau IV-3	Valeurs des coefficients linéaires et quadratiques des pressions a et b , respectivement calculées par la LDA pour les super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	102
Tableau IV-4	Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$.	107
Tableau IV-5	Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$.	107
Tableau IV-6	Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$.	110
Tableau IV-7	Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$.	110
Tableau IV-8	Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	112
Tableau VI-9	Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	113
Tableau VI-10	La constante diélectrique statique et l'indice de réfraction des super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	115

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.	20
Figure II-1	Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.	22
Figure II-2	Construction des étoiles.	35
Figure II-3	La construction des harmoniques du réseau.	36
Figure II-4	La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.	39
Figure II-5	Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.	40
Figure II-6	Schéma du code WIEN2k.	46
Figure III-1	La structure cristalline du composé ternaire CsNaS.	50
Figure III-2	Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de compressibilité des composés CsNaS (a), CsNaSe (b) et CsNaTe (c).	64
Figure III-3	Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young des composés CsNaS (a), CsNaSe (b) et CsNaTe (c).	64
Figure III-4	Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de cisaillement des composés CsNaS (a), CsNaSe (b) et CsNaTe (c).	65
Figure III-5	Les contours planaires du module de compressibilité des composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe sont indiqués pour les plans cristallographiques(100), (010) et (001).	66

Figure III-6	Les contours planaires du module de Young des composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001).	66
Figure III-7	Les contours planaires du module de cisaillement des composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001).	67
Figure III-8	Courbes de dispersion des phonons calculées pour CsNaS, CsNaSe et CsNaTe.	68
Figure III-9-a	La structure de bandes du composé CsNaS en utilisant la TB-mBJ.	69
Figure III-9-b	La structure de bandes du composé CsNaSe en utilisant la TB-mBJ.	70
Figure III-9-c	La structure de bandes du composé CsNaTe en utilisant la TB-mBJ.	70
Figure III-10	Vue agrandie de la structure de bandes autour du gap fondamental indirect avec une indication des valeurs de gap indirect ($Z-\Gamma$), le gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et la transition directe ($Z-Z$) pour les composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe en utilisant la TB-mBJ.	71
Figure III-11	Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du composé CsNaS en utilisant la TB-mBJ.	74
Figure III-12	Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du composé CsNaSe en utilisant la TB-mBJ.	75
Figure III-13	Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du composé CsNaTe en utilisant la TB-mBJ.	76
Figure III-14	Les contours des charges des composés ternaires CsNaX ($X = S, Se$ et Te).	77
Figure IV-1	La construction d'un super-réseau.	85
Figure IV-2	Les différents types de super-réseaux.	85

Figure IV-3	La structure tétragonale du super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$.	89
Figure IV-4	Structures de bandes des super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$	92
Figure IV-5	Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$.	94
Figure IV-6	Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du super-réseau $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$.	95
Figure IV-7	Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	96
Figure IV-8	La structure de bandes du super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$ sous la pression hydrostatique.	97
Figure IV-9	La structure de bandes du super-réseau $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ sous la pression hydrostatique.	98
Figure IV-10	La structure de bandes du super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$ sous la pression hydrostatique.	98
Figure IV-11	La variation de la largeur de bande de valence en fonction de la pression hydrostatique des super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	99
Figure IV-12-a	La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression hydrostatique du super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$.	100
Figure IV-12-b et c	La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression hydrostatique du super-réseau $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$	101
Figure IV-13	La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour les super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	104

Figure IV-14	Décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution bande à bande pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$.	106
Figure IV-15	Décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution bande à bande pour $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$.	108
Figure IV-16	Décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution bande à bande pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	111
Figure IV-17	La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon des super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	114
Figure IV-18	La variation de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression hydrostatique des super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.	116

Introduction Générale



Introduction générale

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs constituent une classe importante, du fait de leurs propriétés physiques intéressantes. Ils sont à la base de tous les composants électroniques et optoélectroniques. Les diodes, les transistors et les circuits intégrés sont fabriqués à partir d'un matériau semi-conducteur.

La physique des hétérostructures artificielles fabriquées à base de semi-conducteurs a connu un grand développement depuis le début des années 80. Cela a été possible grâce aux nouvelles techniques de fabrication perfectionnées de croissance, comme l'épitaxie par jets moléculaires [1-2] (*Molecular Beam Epitaxy*). Ce nouveau procédé, qui est technologiquement délicat et particulièrement bien adapté à la fabrication des super-réseaux, permet d'associer des matériaux différents avec une bonne qualité cristalline et une remarquable raideur d'interface.

La réalisation des super-réseaux est l'une des techniques utilisées qui permet de modifier artificiellement les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs. Les super-réseaux sont formés par l'assemblage de couches fines de matériaux semi-conducteurs dont l'épaisseur et la composition sont ajustées en fonction des propriétés électroniques ou optiques recherchées.

La différence des largeurs de bandes interdites, entre les matériaux constituant l'hétérostructure de semi-conducteurs, a pour effet de créer des puits de potentiels [3] pour les électrons de conduction (ou pour les trous qui constituent un manque d'électrons dans la bande de valence).

Les hétérostructures sont la source de nombreuses applications :

➤ Le confinement des porteurs dans un puits quantique permet de les séparer spatialement des impuretés dont ils proviennent. En augmentant la mobilité des porteurs, cette propriété ouvre la voie à *des transistors hautement performants (H.E.M.T.)*.

➤ Pour les composants à effet tunnel, l'utilisation des puits quantiques, contenant donc des niveaux discrets de l'énergie, rend plus sélectif le passage du courant, ce qui engendre en particulier une augmentation notable de la résistance différentielle négative d'une *diode à effet tunnel*.

► Dans le domaine de l'optique, la diminution du nombre de dimensions des structures, en renforçant l'interaction matière-lumière, a permis la conception de nouvelles structures, tels que le *laser à puits quantique*, dont la supériorité sur les structures à matériau unique a été démontrée.

Les méthodes de simulation numérique présentent des outils complémentaires aux études expérimentales pour la détermination et la prédiction des propriétés des matériaux. Dans certains cas, les calculs théoriques permettent même d'anticiper sur la réalisation de nouveaux matériaux et leurs conditions de synthèse qui conduiront à des propriétés potentiellement meilleures. L'exemple le plus intéressant est celui des hétérostructures et les super-réseaux : la conception artificielle puis l'étude de ces systèmes de manière théorique fournit de précieuses indications sur leur comportement et donc, permet de sélectionner les structures les plus prometteuses avant leur synthèse expérimentalement.

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales. Parmi les différentes méthodes ab-initio, on cite *la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)* [4]. Elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5].

La série des matériaux CsNaX (X = S, Se et Te) sont des ternaires appartenant à la famille des chalcogénures des métaux inter-alcalins de formule générale ABX (ou A et B sont des métaux alcalins: Li, Na, K, Rb et Cs et est un chalcogène: O, S, Se et Te). Les composés CsNaX (X = S, Se et Te) possèdent la structure anti-PbFCl [6-7], avec le groupe d'espace *P4/nmm* (#129).

Pour les applications optoélectroniques, d'une part, il est nécessaire d'étudier avec précision les propriétés électroniques des matériaux considérés. Par conséquent, le premier objectif du présent travail est une détermination précise de ces propriétés. D'autre part et pour le même domaine d'application, généralement les matériaux subissent une croissance sous forme de films minces sur des substrats. Le désaccord de maille et la différence des coefficients de dilatation thermique entre les couches croissantes et le substrat du réseau peuvent causer de grandes contraintes dans les co-

uches épitaxiées, qui à leurs tours, peuvent entraîner des changements sur les propriétés des matériaux de départ. Par conséquent, il devient nécessaire d'évaluer les constantes élastiques de ces composés en utilisant un calcul du premier principe.

Nous nous intéressons aussi à l'étude des super-réseaux de type II-VI, il s'agit des super-réseaux à base de chalcogénures de béryllium $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.

A notre connaissance, il n'existe aucune étude concernant les super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$ et jusqu'à présent leurs élaborations n'ont pas été faites. Donc, l'intérêt particulier de ce travail est une investigation détaillée de différentes propriétés physiques de ces systèmes qui s'avèrent très intéressants dans les applications technologiques.

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres.

Dans le premier nous décrivons les fondements de la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le chapitre II, nous avons décrit le principe de fonctionnement de la méthode de calcul utilisé dans cette thèse. Il s'agit de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), qui s'avère une des plus précises pour les études des propriétés physiques.

Les résultats, l'interprétation et la discussion qui concernent l'étude des propriétés physiques des ternaires CsNaX ($X = \text{S}, \text{Se}$ et Te) sont exposés dans le chapitre III.

Dans le dernier chapitre, nous avons abordé l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.

Références

- [01] A.Y. Cho and J. R. Arthur. Molecular beam epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry* 10 (1975) 157–191.
- [02] B. A. Joyce. Molecular beam epitaxy. *Reports on Progress in Physics* 48 (1985) 1637.
- [03] R. Teissier, D. Barate, A. Vicet, C. Libert, A. Baranov, X. Maracadet, C. Renard, M. Garcia, C. Sirtori, D. Revin, J. Cockburn, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 167.
- [04] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, KarlheinzSchwars, Techn. Universit Wien, Austria, 2001, ISBN: 3-9501031-1-2.
- [05] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [06] H. Sabrowsky, E. Feldbaum-Möller, V. Winter, P. Vogt, *Z. Naturforsch. B.* 48 (1993) 1837.
- [07] K. Fischer, E. Feldbaum-Möller, P. Vogt, M. Wachhold, V. Winter, H. Sabrowsky, *Z. Naturforsch. B.* 51 (1996) 1576.

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)



I-1 Introduction

Grâce à la mécanique quantique, les sciences des matériaux et la physique de la matière condensée ont connu un développement impressionnant. Les principes de la mécanique quantique ont été appliqués pour étudier les propriétés physiques d'un système solide.

Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger : $H\psi = E\psi$. Cette dernière décrit le mouvement des particules à travers des termes cinétiques et les interactions des noyaux et des électrons entre eux. Les solutions de cette équation apparaissent sous la forme de fonctions propres $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ (fonctions d'onde) qui dépendent de la position des noyaux (\vec{R}) et des électrons (\vec{r}). Cependant, comme chaque particule interagit avec toutes les autres, la résolution analytique exacte de cette équation est énormément difficile, d'autant plus que le nombre d'électrons du système est extrêmement grand. Ce problème est connu par le problème à N corps.

Une première façon de traiter ce problème consiste à considérer explicitement chaque électron dans l'équation de Schrödinger en utilisant un certain nombre d'approximations afin de chercher une solution approchée. Ces approches conduisent à obtenir un calcul de la fonction d'onde de l'état fondamental du système (état le plus stable) qui exprime la probabilité de trouver les électrons à un instant donné et à des positions fixes, ainsi que l'énergie propre de cet état.

Malgré les approximations effectuées pour résoudre le problème à N corps, les calculs restent extrêmement compliqués. La théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory DFT) qui a été développée par Hohenberg et Kohn [1], constitue une alternative intéressante pour traiter ce problème. Pour une description explicite de chaque électron, la DFT choisit de se focaliser sur une grandeur plus simple qui est la densité électronique au lieu de la fonction d'onde. En plus, la fonction d'onde dépend de $3N$ variables pour un système sans spin et de $4N$ variables pour un système magnétique, la densité électronique est uniquement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité mathématiquement plus facile à traiter.

I-2 L'équation de Schrödinger

Un matériau solide est décrit comme un assemblage de M noyaux et N électrons interagissant les uns avec les autres par la force de Coulomb. On détermine l'état fondamental de celui-ci en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui prend la forme :

$$H\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_n\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{I. 1})$$

où

ψ est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n , avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système. H est l'opérateur Hamiltonien du système possédant plusieurs particules. L'expression générale de ce dernier s'écrit comme suit :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_Z \quad (\text{I. 2})$$

avec

$$T_N = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} \quad (\text{I. 3})$$

$$T_e = - \sum_{j=1}^N \frac{\nabla_j^2}{2} \quad (\text{I. 4})$$

$$V_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (\text{I. 5})$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I. 6})$$

$$V_Z = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\alpha<\beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I. 7})$$

où (T_N, T_e) sont les énergies cinétiques des noyaux et des électrons, V_e est l'énergie potentielle d'interaction électron-électron, V_Z est l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux et V_{eN} est l'énergie potentielle d'interaction électrons-noyaux.

Il est impossible de résoudre d'une manière exacte l'équation de Schrödinger à l'exception du cas de l'atome d'hydrogène. Dans le cas général où le système solide comporte plusieurs particules, le nombre de variables intervenant dans l'équation de Schrödinger est énormément élevé. Ceci rend la résolution de cette dernière une tâche extrêmement difficile, sinon impossible. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

I-2-1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] permet de simplifier les calculs de la mécanique quantique. L'hypothèse fondamentale de cette approximation est la séparation dynamique des noyaux de celle des électrons. Born et Oppenheimer ont justifié leur approche par le fait que la grande différence de masses existante entre ces deux types de particules entraîne des dynamiques qui se déroulent à des échelles de temps très différentes. Par conséquent, les noyaux sont considérés comme étant fixes lors du mouvement des électrons. L'Hamiltonien polyélectronique peut être simplifié : l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant.

La fonction d'onde totale comporte une contribution électronique et une contribution nucléaire :

$$\psi = \phi_{electrons} \times \phi_{noyaux} \quad (I.8)$$

Cette simplification permet le calcul de la fonction d'onde électronique d'un système à N électrons se déplaçant dans un potentiel $V(\vec{r})$. Ce dernier représente le potentiel coulombien externe dû à l'interaction répulsive entre les noyaux et les électrons du système.

L'Hamiltonien du système prend alors la forme suivante :

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.9)$$

La fonction d'onde électronique ϕ_{elec} qui est la solution de l'équation :

$$H_{elec} \phi_{elec} = E_{elec} \phi_{elec} \quad (I.10)$$

dépend explicitement des coordonnées électroniques, et paramétriquement des coordonnées nucléaires : $\phi_{elec} = \phi_{elec}(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$.

L'énergie totale d'un arrangement de noyaux figés doit prendre en compte la répulsion inter-noyaux :

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\alpha < \beta}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (I.11)$$

Toutes ces équations forment le problème électronique. Si on peut résoudre ce problème, il devient ensuite possible de résoudre le mouvement des noyaux.

I-2-2 L'approximation de Hartree-Fock

Malgré les simplifications introduites par l'approximation de Born-Oppenheimer, la recherche d'une solution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de cette approximation (I.10) reste une tâche très complexe. Ceci est dû principalement à la difficulté de la détermination des termes V_{ee} correspondants aux interactions électrostatiques entre les différents électrons. Ces termes d'interaction montrent que les mouvements électroniques sont interdépendants et par conséquent la transformation de l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes est impossible.

Afin de pallier à cette contrainte, Hartree [3] puis Fock [4] ont proposé une considération dans laquelle chaque électron est soumis à un champ moyen généré par tous les autres électrons. Le problème devient alors semblable à celui d'une particule plongée dans un champ moyen au lieu d'un système à plusieurs électrons en interaction : cette méthode est dite l'approximation des électrons indépendants, elle repose sur la méthode variationnelle pour résoudre l'équation (I.10).

La fonction propre du système électronique s'exprime alors simplement sous la forme d'un produit, dit produit de Hartree :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (I.12)$$

ϕ_i représente la fonction d'onde monoélectronique qui est la résolution de l'équation effective monoélectronique :

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 13})$$

où $V_H(\vec{r})$ représente le potentiel de Hartree qui est aussi le potentiel coulombien classique moyen de la distribution électronique ρ :

$$\begin{aligned} V_H(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) &= \left[\int \sum_j |\phi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) \\ &= \left(\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right) \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{I. 14})$$

$V_{eN}(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction électron-noyau. Le terme $V_H(\vec{r})$ contient un terme erroné d'auto interaction électron-électron.

Un processus auto cohérent est appliqué afin de déterminer les fonctions d'ondes monoélectroniques et la densité électronique de l'état fondamental est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I. 15})$$

et l'énergie par :

$$E = \sum \varepsilon_i - E_H + E_Z \quad (\text{I. 16})$$

où E_Z est l'énergie du potentiel d'interaction noyau-noyau et E_H est l'énergie de Hartree et où la somme sur les ε_i porte sur les N états de plus basse énergie.

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int |\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \end{aligned} \quad (\text{I. 17})$$

que l'on doit retrancher de la somme des ε_i car dans cette dernière l'interaction électron-électron est comptée deux fois.

Pour traiter proprement l'électron de manière quantique, l'approximation proposée par Hartree (I. 12) a été corrigée par Fock car la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli.

Cette contrainte a été levée en introduisant la variable de spin de chaque électron.

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \prod_j \phi_j(\vec{r}_j) \alpha_j(\zeta_j) \quad (\text{I. 18})$$

où les fonctions de spin $\alpha_j(\zeta_j)$ sont orthonormées et vérifient :

$$\alpha_i(\zeta_i) \alpha_j(\zeta_j) = \delta(\zeta_i, \zeta_j) \quad (\text{I. 19})$$

Le principe de Pauli selon lequel la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique pour toute permutation des électrons à cause de l'indiscernabilité des fermions, est respecté si on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [5] construit à partir de N fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i :

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I. 20})$$

avec $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le coefficient de normalisation.

D'après le principe variationnel, on est amené à une transformation unitaire qui dérive l'équation de Schrödinger d'une particule comme suit :

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 21})$$

où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree et $V_x(\vec{r})$ est défini par :

$$V_x(\vec{r}) = \sum_j \delta(\zeta_i, \zeta_j) \int \phi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (\text{I. 22})$$

Les fonctions d'ondes satisfont aux conditions d'orthonormalisation et le potentiel d'interaction ne couple les variables que deux à deux. Les seules permutations à considérer correspondent à l'échange ou non des deux électrons constituant chaque couple qu'il est possible de bâtir sur l'ensemble des électrons. $V_x(\vec{r})$ est nommé terme d'échange. Il est totalement quantique et à cause du terme $\delta(\zeta_i, \zeta_j)$, ce potentiel ne couple que des électrons de spin parallèle. Il s'agit d'un opérateur non local : agissant sur ϕ_i , sa valeur en \vec{r} est déterminée par les valeurs

prises par ϕ_i en tout point \vec{r} . L'énergie totale s'écrit alors comme pour l'approximation de Hartree :

$$E = \sum_n \varepsilon_n - E_H - E_x + E_Z \quad (I.23)$$

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \times \int \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (I.24)$$

Due au principe variationnel, l'énergie de Hartree-Fock E_{HF} ressemble à l'énergie de Hartree E_H et les deux énergies sont plus élevées que l'énergie de l'état fondamental E_0 . L'énergie de E_{HF} n'est pas pour autant exacte, certes elle prend en compte les interactions d'échange, mais elle néglige complètement les effets de corrélations entre électrons, qui atténuent d'avantage l'énergie de l'état fondamental. C'est la raison pour laquelle plusieurs méthodes ont été développées pour aller au-delà de la méthode Hartree-Fock et tenir compte des corrélations électroniques en l'occurrence la théorie des perturbations de Moller-Plesset ou la méthode multi-configurationnelle...etc.

Ces méthodes post-Hartree-Fock offrent en général des résultats qui s'accordent bien avec les données expérimentales, mais au prix de temps de calculs très lourds restreignant leurs champs d'applications. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité, qui simplifie énormément les calculs, est considérée la méthode la plus efficace.

I-2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

I-2-1 La densité électronique comme variable de base

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Elle détermine toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Du fait que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction uniquement des trois coordonnées d'espace et contient toutes les informations nécessaires et suffisantes pour décrire le système, la DFT adopte cette quantité comme variable de base.

Les théorèmes fondamentaux formulant la théorie de base de la fonctionnelle de densité ont été démontrés par Hohenberg, Kohn et Sham [1, 6]. Ces théorèmes ont été tirés particulièrement des études fondamentales de Slater et du modèle de Thomas-Fermi-Dirac [7-8].

I-2-2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1: Hohenberg et Kohn ont montré que pour un système quelconque de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé de façon unique par la densité électronique dans l'état fondamental $\rho(\vec{r})$.

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (I.25)$$

où $F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$. Elle est connue par la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn et comporte les contributions cinétiques et les interactions mutuelles entre les électrons.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.26)$$

Le terme $\int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}$ traduit l'interaction coulombienne électrons-noyaux.

Théorème 2 : Dans ce théorème, les auteurs montrent que pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné, l'énergie du système dans son état fondamental admet un minimum lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est égale à la densité électronique dans l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\min(E[\rho]) = E[\rho_0] \quad (I.27)$$

Ce théorème consiste à rechercher la minimisation de la fonctionnelle d'énergie pour obtenir l'énergie de l'état fondamental :

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (I.28)$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange, c'est-à-dire par l'établissement d'un Lagrangien avec comme restriction la N représentabilité de la densité ($N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$).

$$L[\rho] = E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \quad (\text{I. 29})$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange inconnu. Le calcul de minimisation du Lagrangien (I. 29) implique :

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{I. 30})$$

On exprime la différentielle d'une fonctionnelle sous la forme :

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (\text{I. 31})$$

L'équation (I. 30) peut-être réécrite comme suit:

$$\int \left\{ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right\} \delta \rho(\vec{r}) dr = 0 \quad (\text{I. 32})$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{I. 33})$$

Il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E[\rho]$. D'après l'équation (I. 25), cette dérivée fonctionnelle s'exprime de la manière suivante:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I. 34})$$

En remplaçant l'équation (I. 34) dans l'expression (I. 33), on obtient l'équation :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I. 35})$$

dans laquelle la quantité μ représente le potentiel chimique électronique du système. Cette équation constitue l'équation fondamentale de la DFT.

I-2-3 L'approche de Kohn et Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn permettent de transformer le problème gigantesque de la minimisation de E par rapport aux fonctions d'onde à $3N$ variables en une minimisation de $E[\rho]$ par rapport à la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui ne dépend que des trois variables de l'espace. On rappelle que dans le traitement de l'énergie totale du système, on a introduit une nouvelle fonctionnelle (F_{HK}), dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. On a vu précéd-

emment que cette fonctionnelle contient une composante d'énergie cinétique des électrons $T[\rho]$ et une composante d'interaction de Coulomb mutuelle des électrons $V_{e-e}[\rho]$. Malheureusement, leurs expressions analytiques pour le système de N électrons en interaction sont inconnues.

L'approche de Kohn et Sham qui a été proposée en 1965 permet de calculer l'énergie $E[\rho]$. L'idée des deux auteurs consiste à remplacer le système réel par un système des électrons sans interaction et soumis à un potentiel extérieur $V_s(\vec{r})$. L'Hamiltonien de ce nouveau système se comporte de telle sorte que la densité extraite de la résolution des équations associées à H soit égale à la densité réelle du système.

Chacun de ces électrons est décrit par une fonction d'onde monoélectronique qui vérifie :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{I. 36})$$

L'Hamiltonien total de ce système est donc :

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{i=1}^N V_s(\vec{r}) \quad (\text{I. 37})$$

La résolution des Hamiltoniens monoélectroniques de l'équation (I. 36) détermine les N valeurs propres les plus basses qui permettent ensuite d'établir la formulation de la fonction d'onde polyélectronique de l'état fondamental de ce système :

$$\psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N] \quad (\text{I. 38})$$

D'où on peut déterminer la fonctionnelle de l'énergie cinétique de ce système. Elle est donnée par :

$$T_s = \sum_i^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{I. 39})$$

La densité électronique associée au système est donc :

$$\rho = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I. 40})$$

Pour ce système sans interaction, l'équation fondamentale de la DFT (l'équation (I.35)) devient :

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_s(\vec{r}) \quad (\text{I.41})$$

D'après les équations (I.25) et (I.26) on a:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I.42})$$

Cette dernière présente l'expression de l'énergie totale d'un système contenant N électrons en interaction entre eux. Notons que $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique du système en interaction, $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel extérieur et $V_{ee}[\rho]$ contient à la fois la fonctionnelle d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb. La différence entre l'énergie cinétique donnée par l'équation (I.39) et celle du système en interaction est notée par $\Delta T[\rho]$. L'objectif est maintenant d'exprimer $E[\rho]$ en fonction de $T_s[\rho]$ qui à ce point du développement est connue, car elle est calculée à l'aide des orbitales moléculaires.

La fonctionnelle de l'énergie peut être réécrite comme suit:

$$E[\rho] = \underbrace{T_s[\rho]}_{T_s[\rho]} + \Delta T[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + J[\rho] + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{I.43})$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.44})$$

avec

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{I.45})$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I.46})$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est appelée l'énergie d'échange et de corrélation. Elle contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif, incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique. L'expression de μ est obtenue en appliquant le principe fondamental de la DFT (I.35) en utilisant (I.44) et (I.45):

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I. 47})$$

En regroupant les trois derniers termes, l'équation précédente peut être réécrite comme suit :

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{I. 48})$$

avec

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{I. 49})$$

et

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \quad (\text{I. 50})$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I. 51})$$

D'après la comparaison de l'équation (I.48) avec (I.41), on peut constater que l'équation à résoudre pour un système en interaction est similaire à celle sans interaction (I.36). La seule différence se trouve dans l'utilisation de potentiels différents. On doit ainsi résoudre :

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (\text{I. 52})$$

h_{KS} est l'Hamiltonien de Kohn-Sham et définit comme :

$$h_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{I. 53})$$

Cette équation est de même structure que celle d'Hartree-Fock, sa résolution s'effectue de la manière suivante : tout d'abord, un ensemble d'orbitales moléculaires d'essai est utilisé afin de déterminer la densité. Cette dernière permet le calcul du potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, qui permet à son tour la détermination des solutions de (I.52), à savoir les valeurs propres ε_i et les vecteurs propres ϕ_i . Cette procédure doit être répétée jusqu'à la convergence du calcul.

I-2-4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ qui présente la contribution à l'énergie d'échange et de corrélation, n'a pas de forme analytique exacte. C'est la raison pour laquelle différentes approximations ont été mises au point pour donner des fonctionnelles approchées, qui peuvent être classées comme suit :

I-2-4-1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'approximation la plus simple. Elle est fondée sur l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement en fonction de la position. En chaque point d'espace, le potentiel d'échange et de corrélation est remplacé par celui d'un gaz homogène d'électrons. Ce dernier est pris avec la même densité que celle du point calculé :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) d^3\vec{r} \quad (I.54)$$

où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange et de corrélation indiqué dans cette équation est obtenu en dérivant cette fonctionnelle :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)}{d\rho} \quad (I.55)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être séparée en un terme correspondant à l'échange et un terme correspondant à la corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.56)$$

Le terme d'échange est connu, il est donné par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [9]. Cependant le terme présentant la contribution de corrélation n'est pas connu analytiquement et nécessite d'être paramétrisé. Il est estimé à partir d'un calcul d'énergie de type Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons libres. On cite plusieurs paramétrisations comme celle de Wigner [10], Ceperley et Alder [11] et Perdew et al [12].

I-2-4-2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation de la densité locale (LDA) a permis de décrire une grande variété de propriétés physiques dans de nombreux systèmes différents. Généralement elle a donné de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles. Cependant dans certains cas, les résultats étaient en contradiction avec l'expérimental. On note par exemple la sous-estimation du gap des semi-conducteurs classiques, un mauvais état fondamental pour certains systèmes magnétiques et la surestimation des énergies de liaison des molécules et des solides. On peut remarquer que la LDA perd son efficacité pour les systèmes où l'inhomogénéité de la densité est plus forte, donc la LDA n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement.

Un moyen de corriger cet effet est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant le terme dépendant du gradient de la densité. Ce dernier permet de prendre en compte la variation de la densité au voisinage de chaque point. Cette amélioration qui utilise le gradient de la densité conduit à l'approximation du gradient généralisé (GGA) où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I. 57)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations autres celle de Perdew et ses collaborateurs [13-14].

I-2-5 La solution des équations de Kohn et Sham

Les méthodes de calcul fondées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait d'une part pour atteindre une exactitude suffisante, et d'autre part diminuer le temps de calcul et économiser les efforts. Les orbitales de Kohn et Sham sont représentées comme suit :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\vec{r}) \quad (I. 58)$$

où $\phi_\alpha(\vec{r})$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de développement.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution self-consistante des équations de Kohn et Sham consiste à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales qui minimisent l'énergie totale. Pour cela l'énergie peut être représentée en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$.

$$E[\rho] = \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r}) \left(V_{xc}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_H(\vec{r}) \right) d^3\vec{r} + E_{nn}[\rho] \quad (\text{I.59})$$

où la somme est calculée sur toutes les orbitales occupées et ρ , V_H , V_{xc} sont donnés par les équations (I.40), (I.50) et (I.51) respectivement. L'optimisation des coefficients $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistante se font séparément.

Dans le schéma (figure I.1), il est nécessaire de déterminer d'une manière itérative les coefficients $C_{i\alpha}$ qui résolvent les équations d'une seule particule pour une densité de charge fixe. Ceci est fait en utilisant quelques techniques numériques. Spécialement si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne et de recouvrement H et S sont déterminées et l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I.60})$$

est résolue à chaque point k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

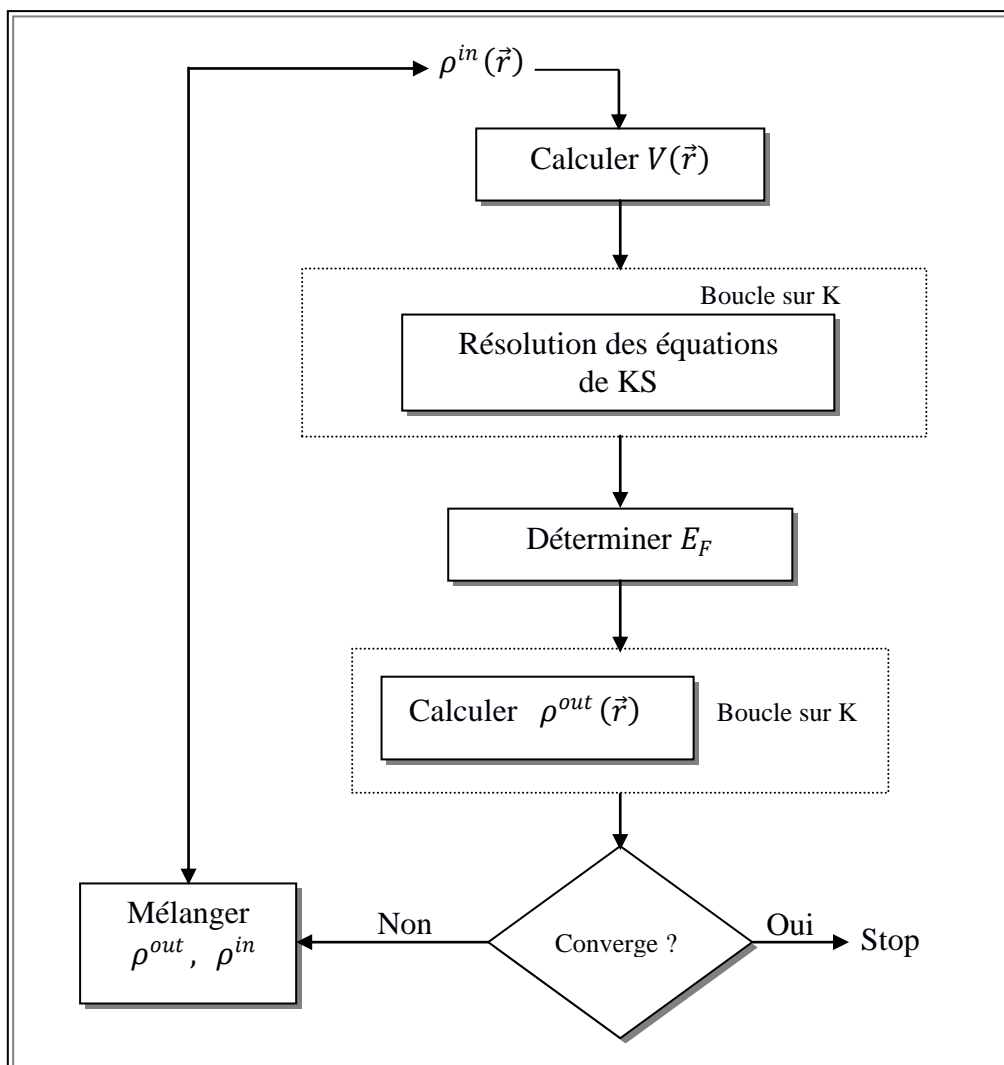


Figure I-1 : Schéma de cycle auto cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

Références

- [01] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. (1969) 864.
- [02] M. Born, J. R. Oppenheimer, ann. Phys .87 (1927) 457.
- [03] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci. 24 (1928) 328.
- [04] V. A. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126.
- [05] J. C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [06] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140 A (1965) 1133.
- [07] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23 (1927) 542.
- [08] E. Fermi, Z. Phys.48 (1928) 73.
- [09] P. A. M. Dirac. Proc. Royal Soc. London. Series A. 123 (1929) 714.
- [10] E. P. Wigner, Effects of the Electron Interaction on the Energy Levels of Electrons in Metals, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 678.
- [11] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [12] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [14] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let.77 (1996) 3865.

Chapitre II

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

(FP-LAPW)



II-1 Introduction

Dans le cadre de la DFT, plusieurs méthodes de calcul ont été développées en raison de résoudre de manière auto-cohérente les équations de Kohn et Sham. Ces méthodes ont été effectuées d'une façon qu'elles se différencient selon le choix du potentiel utilisé et le choix de la base des fonctions d'ondes. Il est important de noter que l'exactitude du résultat relève du choix d'un potentiel adapté au type de calcul envisagé. Pour les potentiels, on distingue deux grandes classes de méthodes au sein de la DFT : les méthodes tout électron et les approches pseudopotentiels.

Parmi les méthodes tout électron, nous présenterons celle des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW). Cependant, avant d'aborder le fondement de cette méthode, nous décrirons la méthode APW qui représente la base de la version améliorée de LAPW.

II-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Dans cette méthode, les ondes planes augmentées sont considérées comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron et en particulier les équations de Kohn-Sham au sein de la DFT. Cette proposition a été introduite par Slater en 1937 [1]. Il a utilisé l'approximation Muffin-Tin (MT) pour la description du potentiel cristallin. L'espace unitaire est divisé en deux types de régions : la région (I) représente des sphères de rayon R_α autour des atomes appelées « Muffin-Tin » et qui ne se chevauchent pas. La région (II) est une zone interstitielle entre les atomes (figure (II-1)).

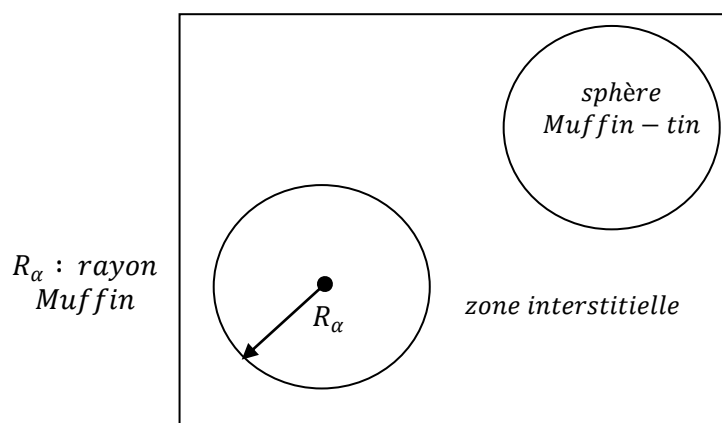


Figure II-1 : Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW.

En conséquence, la forme de la fonction d'onde est adaptée à chaque région. À l'intérieur de la sphère, le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. Tandis que dans la région interstitielle, le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes. Ces fonctions d'ondes qui possèdent deux formes différentes appelées les ondes planes augmentées, elles sont représentées comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

Ω est le volume de la maille unitaire.

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement.

$U_l(r)$ est la fonction radiale qui est solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous cette forme :

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

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère, E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales $U_l(r)$ définies par (II. 2) doivent d'être orthogonales dans chaque état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [2] comme il est indiqué dans l'équation de Schrödinger suivante :

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

où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les différentes énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II. 3) et en l'intégrant par parties.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les

fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Il est important de noter que la méthode APW a donné des résultats satisfaisants en particulier pour les matériaux possédant la structure cubique à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

La forme de la fonction d'onde donnée par l'expression (II. 1), a montré que la fonction $\varphi(r)$ et l'énergie cinétique peuvent subir une discontinuité aux limites des sphères. Pour éviter cette contrainte, il faut assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT en développant les coefficients A_{lm} en fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans la région interstitielle. Après quelques calculs algébriques, ces coefficients sont ainsi définis par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4 \pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l (|\vec{K} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^* (\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{II. 4})$$

$j_l(x)$ est la fonction sphérique de Bessel donnée selon la demi-intégrale $j_{l+1/2}(x)$

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+1/2}(x) \quad (\text{II. 5})$$

R_α est le rayon de la sphère dont l'origine est prise au centre.

Les coefficients A_{lm} sont exprimés en fonctions des coefficients des ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces derniers sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles indiquées par l'indice G adoptent la forme des ondes planes dans la région interstitielle et elles augmentent dans la sphère et adoptent la forme des fonctions radiales.

La fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'expression de A_{lm} (équation (II. 4)) crée une contrainte dans la méthode APW. Cependant, il existe des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la limite de la sphère MT, menant à une coupure entre les ondes planes et les fonctions radiales près de l'asymptote. Ceci rend les calculs plus compliqués. Ce caractère particulier des fonctions d'ondes est connu sous le nom de « *problème de l'asymptote* ».

Le traitement de ce problème consiste à modifier la méthode APW. Parmi les modifications les plus significatives sont celles proposées par Andersen et Koelling [2, 3]. Cette modification consiste à utiliser une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ pour présenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères ce qui a donné naissance à la méthode LAPW.

II-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II-3-1 Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW utilise les combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie comme des fonctions de base dans les sphères muffin-tin. Notons que les fonctions radiales $U_l(r)$ possèdent la même définition que celle qui se trouve dans la méthode APW (II.2) et la fonction $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II. 6})$$

Tandis qu'un développement en ondes planes est utilisé dans la région interstitielle.

La fonction d'onde qui caractérise la méthode LAPW s'écrit comme suit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \end{cases} \quad (\text{II. 7})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de nature similaire aux coefficients A_{lm} .

Aux limites de la sphère, on impose la continuité des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport aux ondes planes. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode LAPW.

Dans les zones interstitielles, la méthode LAPW utilise des ondes planes qui sont définies exactement comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

En effet, si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande ε , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

où l'erreur quadratique énergétique est spécifiée par le terme $O((\varepsilon - E_l)^2)$.

Le passage vers la méthode LAPW entraîne des erreurs sur la fonction d'onde et l'énergie de bande qui sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs 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, généralement on peut diviser la fenêtre énergétique en deux parties, 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 sera éliminé dans la méthode LAPW.

II-3-2 Les énergies de linéarisation (E_l)

Afin d'obtenir des résultats meilleurs, le choix du paramètre d'énergie E_l doit être au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs rencontrées dans la fonction d'onde et dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. On constate rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[U_l(r) Y_{lm}(r)]$ et $[\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)]$ aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l .

Le chevauchement entre les états de cœur et les bases LAPW engendre la naissance de faux états de cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état de cœur, ce problème sera résolu.

II-3-3 Détermination des fonctions de base

Dans le cadre de la méthode FP-LAPW, les fonctions d'ondes sont représentées selon un choix particulier lié à chaque type de région. Ce choix rend la méthode LAPW efficace. Elle emploie des ondes planes dans la zone interstitielle. Tandis qu'à l'intérieur des sphères MT, un développement sous la forme de fonctions radiales numériques est utilisé à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Les deux procédures principales qui permettent de construire les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont :

1- La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.

2- La détermination des coefficients de développement A_{lm} et B_{lm} .

On distingue ainsi deux catégories de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

III-3-3-1 Les fonctions radiales non relativistes

Le cas non relativiste consiste à ce que les fonctions radiales soient les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec une représentation sphérique du potentiel pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 9})$$

où $V(r)$ est la composante radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$. En appliquant la condition aux limites $rU_l(r) = 0$, la dérivée de l'équation (II. 9) par rapport à l'énergie E_l est donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 10})$$

À l'intérieur des sphères muffin-tin, la condition de normalisation est imposée pour les solutions radiales :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II. 11})$$

U_l est une solution de l'équation inhomogène (II. 10) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E_l \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II. 12})$$

Une fois la condition de normalisation indiquée dans l'équation (II. 11) est appliquée, il apparaît immédiatement l'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 1 \quad (\text{II. 13})$$

La fonction $\dot{U}(r)$ est normalisée:

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r \dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II. 14})$$

Dans la méthode FP-LAPW, la normalisation des fonctions $\dot{U}(r)$ peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II. 15})$$

avec

$$U'_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right)$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation aide numériquement à trouver les fonctions $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ et la fonction U_l peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + r) = U_l(E) + \partial \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II. 16})$$

avec ce choix, la norme de \dot{U}_l qui est $\|\dot{U}_l\|$, montre l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . Particulièrement, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont autorisées pour les grandeurs qui vérifient la condition suivante : $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$, où E_l et ε sont le paramètre d'énergie et l'énergie des bandes respectivement.

Dans le cas où un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres et on les traite séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme des orbitales locales (la méthode quadratique).
- Réduire la taille de la sphère, ceci implique la réduction de la norme $\|\dot{U}_l\|$.

III-3-3-2 Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes deviennent importantes uniquement lorsque l'énergie cinétique des électrons est de même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Cependant, la méthode LAPW impose que la vitesse de l'électron doit être limitée par le cut-off dans l'espace k dans la région interstitielle [4], ce qui signifie que cette méthode omet les effets relativistes dans la région interstitielle et la modification relativiste concerne uniquement les fonctions radiales à l'intérieur des sphères et les composantes de l'Hamiltonien correspondantes.

Cette modification relativiste consiste dans le changement des équations (II. 10) et (II. 11) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice Hamiltonienne.

Pratiquement, à ce stade les effets spin-orbite n'ont pas été pris en compte et l'approximation devient relativiste scalaire, connue aussi sous le nom de semi relativiste (utilisation des équations de Dirac en négligeant les effets spin-orbite).

Koelling et Harmon [5], (voir aussi Rosiky [6], Wood et Boring [7], Takeda [8], Macdonald et al [9]), ont établi une technique qui traite la résolution des équations de Dirac. Ils ont utilisé un potentiel sphérique dans lequel les effets spin-orbite sont initialement négligés, mais qui peuvent être introduits par la suite.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit :

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} \mathcal{G}_k \chi_{k\mu} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II. 17})$$

où k et $\chi_{k\mu}$ représentent le nombre quantique relativiste et l'opérateur de spin, respectivement.

Les fonctions \mathcal{G}_k et f_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c} (V - E) \mathcal{G}_k + \left(\frac{k-1}{r} \right) f_k \quad (\text{II. 18})$$

$$\frac{d\mathcal{G}_k}{dr} \equiv \mathcal{G}'_k = -\frac{(k+1)}{r} \mathcal{G}_k + 2Mc f_k \quad (\text{II. 19})$$

où c est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (-V) \quad (\text{II. 20})$$

Kolling et Harmon [5], ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} \mathcal{G}'_k \quad (\text{II. 21})$$

À l'énergie E , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques l et m :

$$\Phi_{lms} = \left[\begin{array}{c} \mathcal{G}_l Y_{lm} \chi_s \\ -\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-\mathcal{G}'_l + \frac{1}{r} \mathcal{G}_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (\text{II. 22})$$

où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste.

La résolution de ces équations peut être facile en posant les fonctions : $P_l = r \mathcal{G}_l$ et $Q_l = r c \phi_l$, les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II. 23})$$

et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II. 24})$$

De la même manière que l'équation de Schrödinger non relativiste ces équations peuvent être résolues numériquement en considérant la condition aux limites suivante:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\frac{2Z}{c}} \quad (\text{II. 25})$$

Le terme de l'interaction spin-orbite $-(V'/4M^2c^2)(k+1)P$ doit être ajouté à l'équation (II. 24). La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2 (\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II. 26})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II. 27})$$

La détermination des composantes \mathcal{G}_l et f_l est obtenue en utilisant les solutions P_l et Q_l . Ces deux composantes vont être introduites pour déterminer la densité de charge et l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 doit être remplacée dans l'équation (II. 11) par $\mathcal{G}^2 + f^2$.

III-3-3-3 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les conditions de continuité qui ont été imposées aux fonctions de base ainsi qu'à leurs premières dérivées à la limite de la sphère aident à déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour chaque onde plane et pour chaque atome et leurs obtentions nécessitent l'utilisation de :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et \dot{U}_l à la limite de la sphère ($r = R_\alpha$)

Les fonctions de base qui sont des ondes planes dans la région interstitielle s'écrivent sous la forme :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{II. 28})$$

où Ω représente le volume de la cellule élémentaire.

k et K_n sont le vecteur d'onde et le vecteur du réseau réciproque, respectivement avec $k_n = k + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques à l'intérieur des sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 29})$$

Dans la méthode APW standard, l'énergie E_l est constante. En revanche, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II. 30})$$

La continuité du moment angulaire a été employée, ce qui résulte :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II. 31})$$

où

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}(d/dr)j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{II. 32})$$

et

$$B_{lm}(k_n) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II. 33})$$

où

$$b_l(k_n) = \frac{(dU/dr)j_l(k_n R_\alpha) - U(d/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{II. 34})$$

et compte tenu de l'équation (II. 15), les dernières équations deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II. 35})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n)] \quad (\text{II. 36})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II. 37})$$

$$b_l(k_n) = [U_l j'_l(n) - U'_l j_l(n)] \quad (\text{II. 38})$$

où $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Cette procédure qui caractérise la méthode FP-LAPW élimine le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

II-4 Représentation de la densité de charge et du potentiel

Les fonctions d'ondes associées à la méthode FP-LAPW, sont représentées selon un choix particulier lié à chaque type de région. Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel, qui nécessite que leurs représentations soient équivalentes en flexibilité. La méthode FP-LAPW consiste à développer le potentiel et la densité de charge en harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans les régions interstitielles.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r \in I \end{cases} \quad (\text{II. 39})$$

Ceci conduit à sauvegarder un nombre excessif de paramètres, dans ce cas; la symétrie est utilisée pour réduire ce nombre. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer ainsi la synthèse de la matrice Hamiltonienne, on a :

1. la densité adopte la symétrie du site à l'intérieur des sphères.
2. La densité possède la symétrie du groupe d'espace dans la région interstitielle.
3. La densité est une quantité réelle.
4. Les densités dans les atomes équivalents qui sont reliés par une opération de symétrie sont identiques.

Les expansions qui peuvent être adaptées à la symétrie sont : les étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau dans les atomes équivalents.

II-4-1 Construction des étoiles (Stars)

L'ensemble des vecteurs non équivalents forment ce qu'on appelle l'étoile (Star). La définition des étoiles ϕ_s [10] est donnée par la formule :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m Gr} \quad (\text{II. 40})$$

avec :

R sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial $\{R/t\}$.

N_{op} est le nombre des opérations du groupe spatial.

m_s est le nombre des ondes planes indépendantes dans l'étoile.

φ_m est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

Il est important de noter que :

- L'onde plane donnée se trouve uniquement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- Pour un réseau de haute symétrie, il y a plus d'étoiles que d'ondes planes.
- Toutes les composantes d'une étoile ont le même G , mais pas forcément toutes les ondes planes avec un G donné doivent être dans la même étoile.

- Toutes les fonctions qui ont la symétrie du réseau, peuvent être développées en étoiles.
- Les étoiles vérifient la condition d'orthogonalité :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3 r \phi_s^* \phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II. 41})$$

avec Ω est le volume de la maille unitaire.

La construction des étoiles est schématisée sur la figure (II-2). En commençant par la construction d'une boîte dans l'espace réciproque contenant toutes les ondes qui sont susceptibles de vérifier la condition $|G_i| \leq |G_{max}|$.

Lorsque ces ondes planes sont synthétisées, on les classe dans des listes suivant leur longueur (on note que tous les éléments de l'étoile ont la même longueur). Ces listes seront à leur tour subdivisées en listes d'ondes planes reliées par la symétrie ceci forme les étoiles ϕ_s .

Les facteurs de phases sont construits en utilisant les opérations du groupe spatial.

$$\{R / t\}r' = R r + t \quad (\text{II. 42})$$

En partant de l'équation (II. 40) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRGt} \quad (\text{II. 43})$$

La somme est sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforme G à RG .

Concernant les réseaux qui ont une symétrie d'inversion, l'origine de la maille unitaire peut être choisie dans un site d'inversion et dans ce cas les phases sont choisies de telle façon que les ϕ_s soient des fonctions réelles et donc les coefficients de ϕ_s pour la densité et le potentiel sont aussi réels. Par contre, pour les réseaux qui n'ont pas la symétrie d'inversion, ceci est impossible car l'étoile ϕ_s qui contient G ne peut pas contenir $-G$ et donc les coefficients de l'expansion de l'étoile sont complexes. Ceci complique certaines opérations nécessaires pour construire le potentiel et pour symétriser la densité de charge.

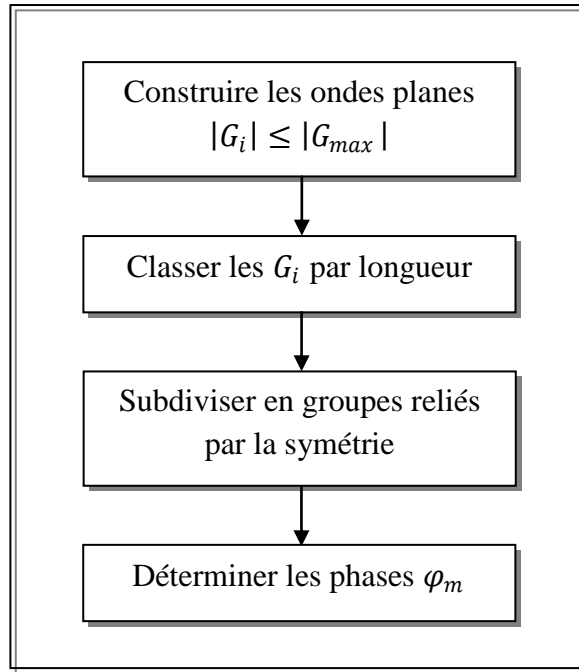


Figure II-2 : Construction des étoiles.

II-4-2 Construction des harmoniques du réseau

À cause de la symétrie existante à l'intérieur des sphères, il est nécessaire d'utiliser des harmoniques du réseau $K_{v,\alpha}$ comme étant la bonne représentation d'une composante sphérique. Elles sont construites en utilisant la symétrie du site et sont référencées par rapport au centre de la sphère.

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II. 44})$$

R_α indique la position du centre de l'atome α .

Les coefficients $C_{v,m}^\alpha$ sont déterminés à condition que les harmoniques sphériques restent réelles et invariantes sous les rotations correspondantes au site symétrique et qu'elles soient orthogonales.

La construction des harmoniques du réseau $K_{v,\alpha}$ est schématisée sur la figure (II-3), en utilisant la matrice de rotation :

$$D(R) = (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II. 45})$$

α , β et γ sont les angles d'Euler, p est le déterminant de R (1 ou -1).

Généralement, l'harmonique du réseau $l=0$ existe en possédant un coefficient unique. Elle représente une composante sphérique qui est contrôlée séparément. Ceci est avantageux, car la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques à proximité du noyau et donc les composantes $l \neq 0$ peuvent être négligées dans un certain rayon.

Le calcul des $D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma)$ donne :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\gamma} \quad (\text{II. 46})$$

avec

$$D_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!t!(t+m'-m)!} \\ \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2t} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2t-m'-m} \quad (\text{II. 47})$$

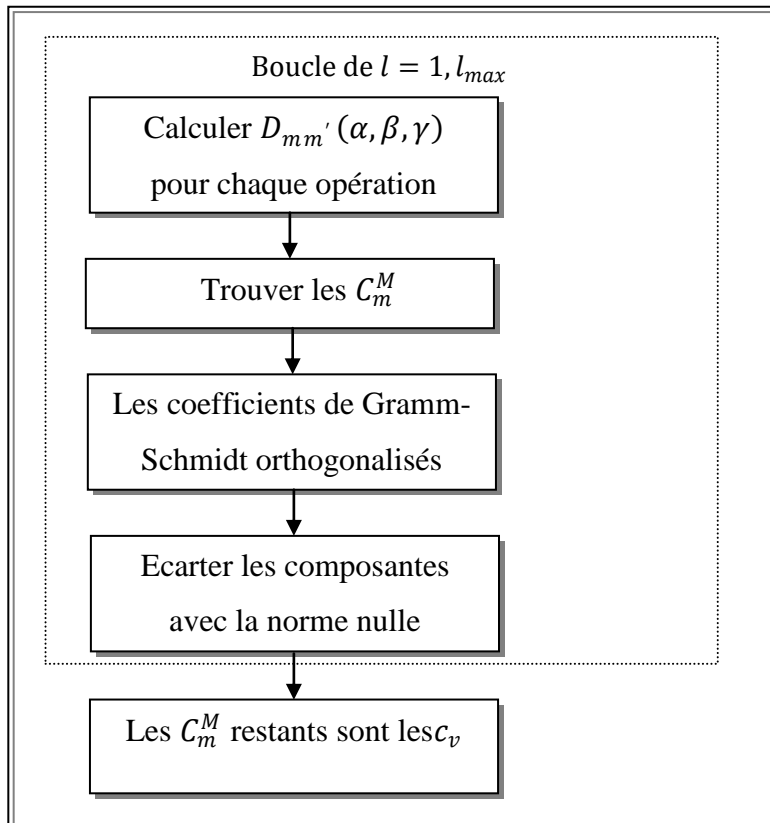


Figure II-3 : La construction des harmoniques du réseau.

L'obtention des réelles harmoniques du réseau est réalisée en appliquant les rotations aux harmoniques sphériques réelles et en effectuant la somme sur les opérations R de la symétrie du site.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i[D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II. 48})$$

Les C_m^M sont les coefficients de *Gramm-Schmidt* orthonormalisés, ceux qui ont une norme nulle seront écartés.

Cependant, le développement en harmoniques du réseau de la densité de charge et le potentiel se fait dans une maille radiale r_i la même qui a été utilisée pour les fonctions d'ondes. Une représentation précise nécessite un nombre suffisant d'harmoniques du réseau et une maille radiale suffisamment dense. Le choix pour cette dernière est l'utilisation d'une maille logarithmique qui est particulièrement pratique pour l'intégration des équations différentielles :

$$r_{j+1} = r_j e^{\delta_x} \quad (\text{II. 49})$$

avec le dernier point de la maille $r_{im} = R_\alpha$; un degré élevé de convergence est typiquement atteint avec $\delta_x \approx 0.03$.

II-5 Détermination des potentiels

II-5-1 Le potentiel coulombien

Nous rappelons que le potentiel exploité par Kohn et Sham $V_{KS}(r)$ dans leurs équations englobe la contribution d'échange et de corrélation et une contribution coulombienne $V_c(r)$. Cette dernière est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

L'obtention de $V_c(r)$ est réalisé à partir de la densité de charge en employant l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4 \pi \rho(r) \quad (\text{II. 50})$$

En général l'intégration de cette équation n'est pas réalisable dans l'espace réel. Il est possible d'effectuer l'intégrale dans l'espace réciproque.

La méthode qui traite la résolution de cette équation est connue par pseudo-charge développée par Hamann [11] et Weinert [12]. Elle est basée sur ces trois observations :

- La continuité de la densité de charge est évidente.
- La variation de la densité de charge est lente dans la région interstitielle et beaucoup plus rapide à l'intérieur des sphères.
- Dans la région interstitielle, le potentiel coulombien dépend uniquement de la charge interstitielle et des multi-pôles de la charge à l'intérieur de la sphère.

La densité de charge interstitielle est représentée par le développement de Fourier comme suit :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II. 51})$$

En exprimant les ondes planes e^{iGr} à partir d'un développement de la fonction de Bessel j_l .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(G r) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(G r)}{G r} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 52})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G| \cdot |r - r_\alpha| Y_{lm}^*(G)) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II. 53})$$

où r et r_α sont la coordonnée radiale et la position de la sphère α de rayon R_α , respectivement.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II. 54})$$

Dans la région interstitielle, le potentiel lié à cette région qui est V_{pw} est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(r) \quad (\text{II. 55})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II. 56})$$

$K_v(r)$ sont les harmoniques sphériques symétriques.

Ce qui résulte :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{vm} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II. 57})$$

À l'intérieur de la sphère MT, le potentiel lié à cette région est déterminé en utilisant la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r^l}{(2l+1)R^{2l+1}} \int_r^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \quad (\text{II. 58})$$

où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

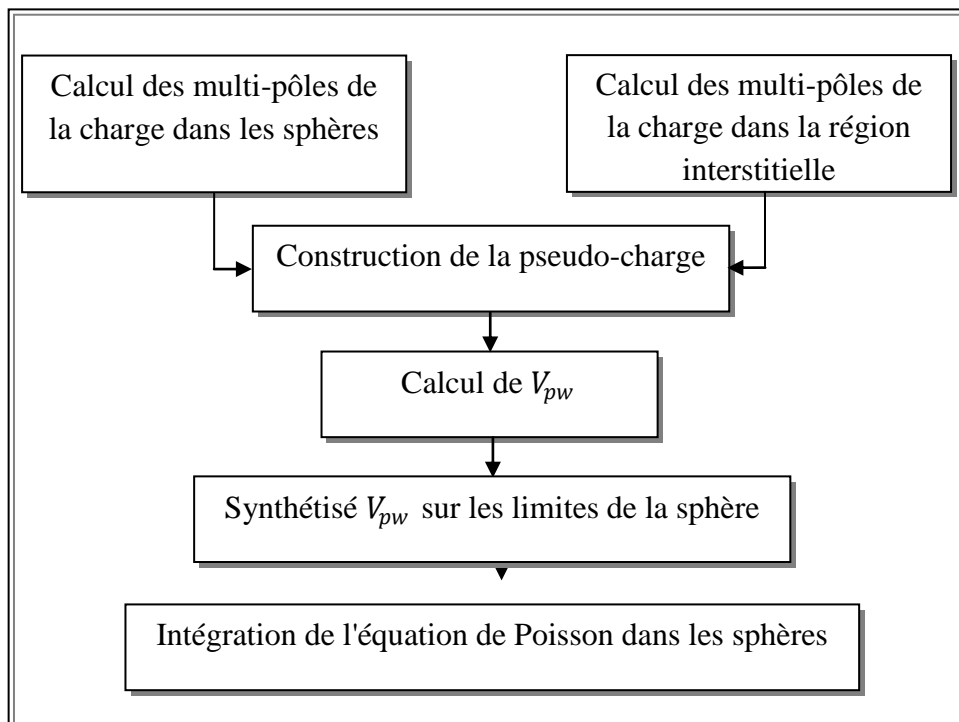


Figure II-4 : La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

II-5-2 Le potentiel d'échange et de corrélation

Différentes approximations ont été développées dans le but de donner une expression approchée du potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$. Ce dernier est non linéaire contrairement au potentiel coulombien. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de calculer $V_{xc}(r)$ dans l'espace réel où il est linéaire et diagonal. Le problème nécessite l'obtention d'une représentation de la densité de charge dans l'espace réel afin de calculer le potentiel $V_{xc}(r)$, on le transforme par la suite dans la représentation LAPW.

Dans l'espace réel, la densité de charge interstitielle est obtenue directement en employant la transformation de Fourier [13, 14]. La procédure illustrée sur la figure (II-5) montre les différentes étapes utilisées pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

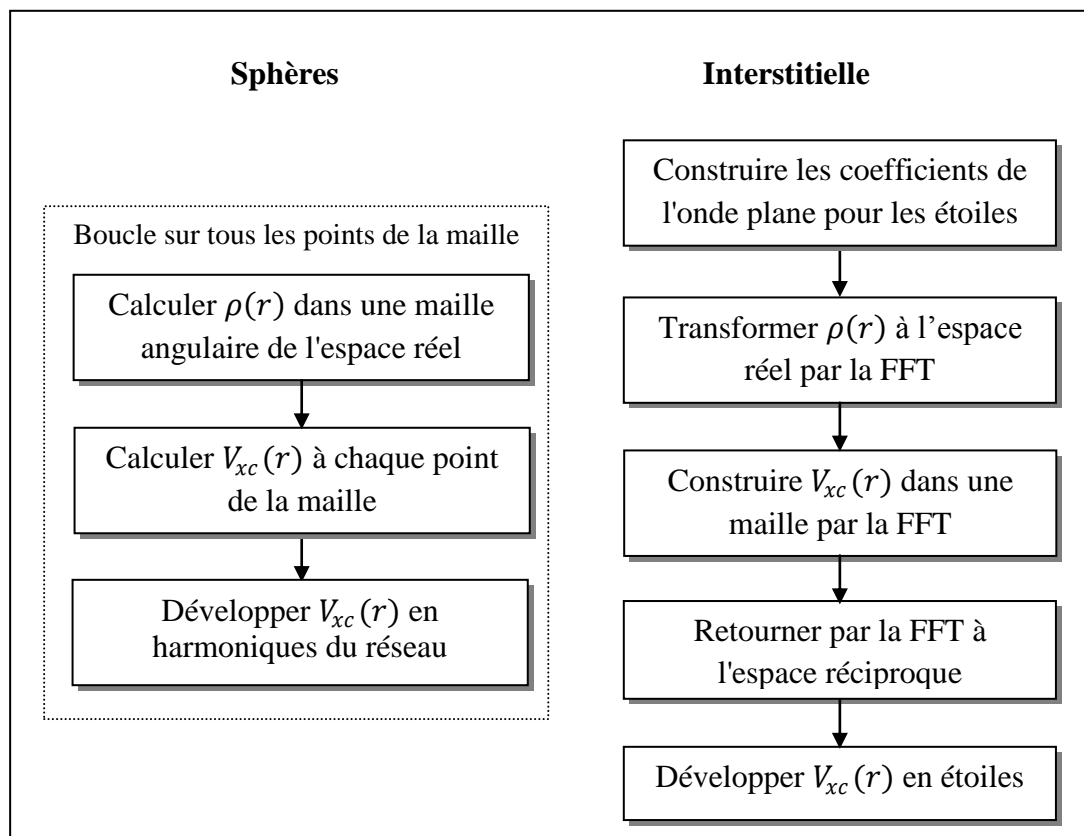


Figure II-5 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

En commençant par la détermination des coefficients des ondes planes, qui sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Suivi d'une utilisation de la transformation de Fourier rapide (FFT) qui permet de transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le calcul de $V_{xc}(r)$ est effectué en chaque point de la maille. Le retour à l'espace réciproque est réalisé par la FFT et le potentiel $V_{xc}(r)$ est transformé en une représentation en ondes planes pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

À l'intérieur des sphères, une procédure semblable a été appliquée à l'exception des transformations qui se différencient à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale se trouve déjà dans une grille de l'espace réel et les transformations pour ces coordonnées sont inutiles, indépendamment le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé pour chaque valeur de la grille radiale. Donc, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la grille de l'espace réel.

II-6 Les équations variationnelles

La solution la plus générale des orbitales de KS est donnée comme suit:

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{II. 59})$$

La méthode variationnelle [1] utilise cette solution.

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères MT. L'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{II. 60})$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ (recouvrement et Hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II. 61})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II. 62})$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r e^{i(G-G') \cdot r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II. 63})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r \Theta(r) e^{i(G-k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'-k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II. 64})$$

L'expression de $S_{GG'}$ est formée de deux termes. La région interstitielle est prise en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique en notant que les $S_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions au chevauchement de la sphère α .

Dans l'expression $H_{GG'}$, les régions interstitielles sont indiquées par le premier terme tandis que le second est la somme de l'Hamiltonien H et d'un potentiel V_{α}^{NS} tel que:

T représente l'opérateur d'énergie cinétique.

$V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ sont les contributions correspondant au potentiel $l \neq 0$.

$\Theta(r)$ est une fonction de pas définie comme étant nulle à l'intérieur de n'importe quelle sphère et égale à l'unité dans l'interstitiel.

II-7 Amélioration de la méthode FP-LAPW

II-7-1 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Les états électroniques qui contribuent principalement dans la liaison chimique sont les états de valence. Ils occupent la région interstitielle entre les sphères muffin-tin. Par contre, les états de cœur qui ne jouent pas un rôle important dans la liaison chimique, sont totalement enfermés à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Cependant, la présence des hybridations électroniques connus par « semi-cœur » présente un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Ces états « semi-cœur » sont caractérisés par le fait qu'ils participent à la liaison chimique, mais avec une faible contribution.

L'objectif de la méthode FP-LAPW est l'obtention d'une façon précise des énergies de bande au voisinage des énergies de linéarisation E_l [2]. Dans la plupart des matériaux, le choix des énergies au voisinage du centre des bandes est suffisant. Cependant, ceci n'est pas toujours faisable dans de nombreux cas où le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie.

Parmi ces cas, on trouve les matériaux avec des orbitales 4f [15, 16] et les éléments des métaux de transition [17-19]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui représente un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Afin d'obtenir une amélioration pour cette situation des orbitales dites locales (LO) sont ajoutées dans la base LAPW [17]. Ces dernières se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. L'orbitale locale (LO) est donnée comme suit :

$$\phi_{lm}^{LO} = \begin{cases} A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l}) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad (\text{II. 65})$$

où

C_{lm}^{LO} sont des coefficients adoptant la même nature des coefficient A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} .

Une orbitale locale d'un atome donné est définie pour chaque l et m . Elle s'appelle locale car elle est nulle sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW et leur addition augmente la taille de cette base.

II-7-2 La méthode APW+LO

La méthode APW a rencontré le problème qui concerne la dépendance en énergie des fonctions de base. Cette dépendance a été éloignée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix d'une base de taille plus importante et ceci impose que les deux méthodes APW et LAPW+LO sont définies par une limitation importante.

Dans le but d'avoir une amélioration, Sjöstedt et al. [20] ont proposé une méthode qui s'appelle la méthode APW+LO en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode correspond à une base indépendante de l'énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. La base employée est formée de deux types de fonctions d'ondes.

-Le premier type de fonctions sont les ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergie E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) Y_{lm}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in II \end{cases} \quad (\text{II. 66})$$

L'utilisation d'une base d'énergies fixée ne permet pas une bonne description des fonctions propres, on y ajoute alors un deuxième type de fonctions, appelé : orbitales locales « LO », qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

-Le deuxième type de fonctions est les orbitales locales (LO) qui sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO :

$$\phi(r) = \begin{cases} \left(A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) \right) Y_{lm}(r) & r \in I \\ 0 & r \notin I \end{cases} \quad (\text{II. 67})$$

Les coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} sont déterminés par la condition que ces orbitales locales (LO) sont nulles à la limite de la sphère et sont normalisées.

Cette base a permis l'obtention des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{min} \times K_{max}$.

II-8 Le code WIEN2k

La méthode FPLAPW est implémentée dans le code WIEN2k, basée sur le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [21] (Vienna University of Technology, Austria).

Le code WIEN2k est constitué de plusieurs programmes indépendants (figure (II-6)) qui sont nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent :

- **NN** : c'est le programme qui calcule les distances interatomiques entre plus proches voisins et détermine le rayon atomique de la sphère MT.
- **SGROUP** : calcule les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure introduite.
- **SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les har-

moniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

- **LSTART** : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **KGEN** : génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : 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** : calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : calcule les états du cœur et les densités.
- **MIXER** : mélange les densités d'entrée et de sortie.

L'étape la plus importante dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt} \times K_{max}$, G_{max} et N_{kpt}), car ces paramètres influent directement sur la précision et le temps de calcul.

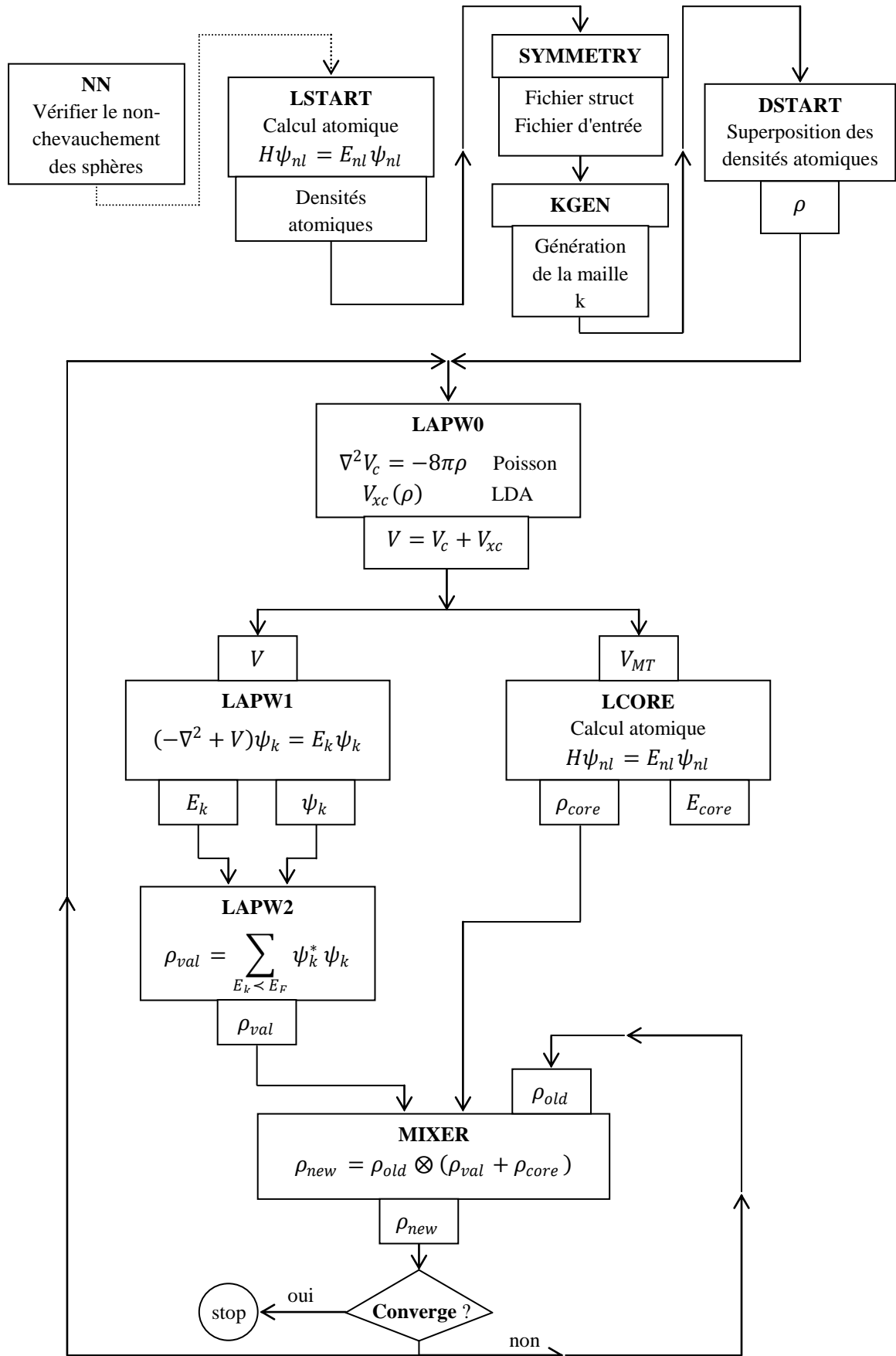


Figure II-6 : Schéma du code WIEN2k

Références

- [01] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [02] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [03] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [04] P. Novak, "Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, Praha 6, Czech Republic 16253.
- [05] D. D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10 (1977) 3107.
- [06] F. Rosicky, P. Weinberger and F. Mark, J. Phys. B 9 (1976) 2971.
- [07] J. H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B 18 (1978) 2701.
- [08] T. Takeda, T. Phys. F 9 (1979) 815.
- [09] A. H. Macdonal, W. E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C 13 (1980) 2675.
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [11] D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [12] M. Weinert, J. Math. Phys. 22 (1981) 2433.
- [13] R. C. Singleton, IEEE Trans, Audio Electroacoust. AU. (1969) 17.
- [14] A. D. McLaren, Math. Comp. 17 (1963) 361.
- [15] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44 (1991) 7451.
- [16] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [17] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441
- [18] P. Blaha, D.J. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46 (1992) 1321.
- [19] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46 (1992) 5849.
- [20] E. Sjöstedt, L. Nordström et D. J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

Chapitre III

Les chalcogénures des inter-alcalins

CsNaX (X=S, Se et Te)



III-1 Introduction

Au cours des deux dernières décennies le domaine des matériaux a vu la naissance des chalcogénures des métaux inter-alcalins. Ils constituent une grande famille de composés ternaires qui se sont avérés très prometteurs pour des applications dans divers domaines. Depuis qu'ils ont été synthétisés pour la première fois en 1882, ils ont connu un intérêt considérable qui est dû à leurs propriétés exceptionnelles, en termes de transparence dans l'infrarouge, effets photo-induits, grande solubilité pour les terres rares, ou contraste élevé des paramètres électriques et optiques lors d'un changement de phase.

Ces matériaux sont formés à partir de deux atomes A et B appartenant à la colonne I_A (Li, Na, K, Rb et Cs) et un troisième atome X qui est un élément de la colonne VI (O, S, Se et Te) du tableau périodique selon une formule simple de type ABX. Les études expérimentales portant sur leurs synthèses, leurs structures cristallines et leurs propriétés optiques (couleurs) se trouvent dans la littérature, généralement entre 1982 à 1996 [1–12]. Les résultats obtenus ont montré que les chalcogénures des métaux inter-alcalins peuvent être cristallisés dans les structures orthorhombique de type *anti* – *PbCl*₂ ou tétragonale de type *anti* – *PbFCl*.

En 1996, Sabrowsky et al.[9] ont développé une méthode empirique basée sur le rapport du volume molaire (V_m) noté par $Q(ABX)$ pour prédire si la structure du matériau est *anti* – *PbFCl* ou *anti* – *PbCl*₂. L'approche empirique a été développée par le même groupe de chercheurs [12], qui sont arrivés à établir la relation suivante :

$$Q(ABX) = V_m(A_2X) / V_m(B_2X) ;$$

où V_m est le volume molaire, A_2X et B_2X sont les composés binaires correspondants avec $V_m(A_2X) > V_m(B_2X)$.

Dans le cas où $Q(ABX) > 1.45$, le ternaire adopte la structure tétragonale *anti* – *PbFCl*. Dans le cas contraire où $Q(ABX) \leq 1.45$, le ternaire adopte la structure orthorhombique *anti* – *PbCl*₂.

Récemment, en 2016 Liebig et ses collaborateurs [13] ont réussi à synthétiser les composés CsNaX (X=S, Se et Te), qui sont l'objet de notre étude, sous forme de poudre et ont effectué leur caractérisation à l'aide de la DRX. Ils ont rapporté que les composés CsNaX contiennent six atomes occupant trois positions doublées dans la

maille tétraédrique, similaire à la structure *anti* – *PbFCl*, avec le groupe d'espace $P4nmm$ (#129). Les positions des atomes sont :

$$Cs : 2c \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_{Cs} \right), Na : 2a \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0 \right), \text{ et } X : 2C \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_X \right),$$

où z_{Cs} et z_X sont les coordonnées internes de la structure décrivant les positions des atomes de Cs et du chalcogène le long de l'axe Z.

Certes de nombreuses études ont été publiées sur les structures cristallines et les couleurs des CsNaS, CsNaSe et CsNaTe, néanmoins une grande partie de leurs propriétés physiques fondamentales ne sont pas encore explorées. À notre connaissance, il n'existe aucun résultat expérimental ou théorique concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques de cette série de matériaux. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi l'investigation des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe.

III-2 Détails de calcul

Dans notre travail, tous les calculs présentés ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus les orbitales locales (FP-LAPW+LO), implémentée dans le code WIEN2k [14]. Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [15-16]. La DFT devient actuellement un outil extrêmement puissant pour étudier les propriétés physiques et chimiques d'une vaste gamme de matériaux. Elle est également un moyen pour l'étude de certaines propriétés spécifiques qui sont difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement.

Le traitement du potentiel d'échange et de corrélation a été fait à l'aide de l'approximation du gradient généralisée selon le schéma proposé par Wu et Cohen (WC-GGA) [17] dans les calculs des propriétés structurales et élastiques. Nous avons ajouté l'approximation schématisée par Engel-Vosko (EV-GGA) [18] et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) proposé par Tran et Blaha [19] dans le calcul des propriétés électroniques pour améliorer les valeurs des gaps obtenus par WC-GGA.

Dans la méthode (FP-LAPW+LO), l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) centrées sur les sites atomiques et des régions interstitielles. La fonction d'onde, la densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques sphériques à l'int-

érieur des sphères muffin-tin et en base d'ondes planes dans la région interstitielle. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (R_{MT}) ont été prises **2.1 Bohr** pour les atomes Cs, Na et S dans le cas du composé CsNaS, **2.2 Bohr** pour les atomes Cs, Na et Se dans le cas du composé CsNaSe et **2.3 Bohr** pour les atomes Cs, Na et Te dans le cas du composé CsNaTe. Les fonctions sont étendues dans une base d'ondes planes dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $R_{MT}k_{max} = 7$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon des sphères MT et k_{max} est le maximum du vecteur d'onde k).

Les états Cs [$5s^1$], Na [$3s^1$], S [$3s^23p^4$], Se [$4s^24p^4$] et Te [$5s^25p^4$] ont été traités comme des états de valence. La méthode d'intégration du tétraèdre modifiée [20] a été appliquée permettant des intégrations dans la zone de Brillouin. Pour l'intégration, nous avons utilisé une maille de $11 \times 11 \times 7$ points- k dans la première zone de Brillouin, ce qui donne 84 k -points selon le schéma de Monkhorst-Pack [21]. Les calculs auto cohérents ont été considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du système est stable à 0.1 mRy.

III-3 Les propriétés structurales

Dans notre étude, nous avons supposé que les matériaux CsNaX (X = S, Se et Te) adoptent la structure tétragonale *anti* – $PbFCl$ avec le groupe d'espace $P4/nmm$ (#129) [10-11]. Cette structure est caractérisée par trois paramètres libres : la constante du réseau a , les coordonnées internes (z_{Cs} et z_X) décrivant la position de l'atome (Cs) et du chalcogène (X) sur l'axe Z et le rapport (c/a). La figure III-1 représente la structure cristalline du composé ternaire CsNaS.

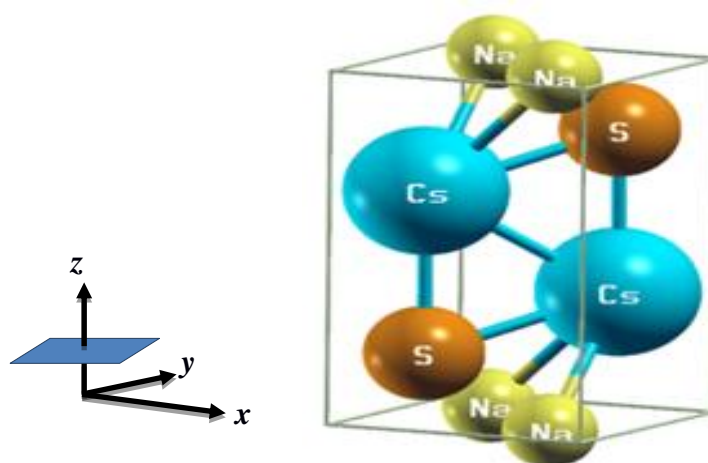


Figure III-1 : La structure cristalline du composé ternaire CsNaS.

Afin d'obtenir les paramètres structuraux de l'état fondamental, l'énergie totale a été calculée en fonction du volume où le rapport c/a a été optimisé et les positions atomiques ont été relaxées pour chaque volume à l'aide du package WIEN2k. Les grandeurs structurales à l'équilibre ont été obtenues en ajustant les résultats de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [22].

Les résultats numériques des grandeurs structurales à savoir le paramètre du réseau (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') sont répertoriés dans le tableau III-1, comparés avec les résultats expérimentaux disponibles [10-11].

Composé	a	c	c/a	z_{Cs}	z_X	B	B'
CsNaS							
Notre travail	4.766	7.798	1.636	0.651	0.192	23	4.99
Expt.[10]	4.821	7.856	1.629	0.650	0.210		
CsNaSe							
Notre travail	4.941	8.044	1.628	0.653	0.195	19	4.22
Expt.[10]	4.990	8.087	1.620	0.650	0.210		
CsNaTe							
Notre travail	5.231	8.586	1.641	0.657	0.200	14	4.76
Expt.[11]	5.308	8.532	1.641	0.640	0.190		

Tableau III-1 : Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètres du réseau a (Å), c (Å), le rapport c/a , les coordonnées internes z_{Cs} et z_X , le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés par la WC-GGA et comparés avec les données expérimentales pour les composés CsNaX (X = S, Se et Te).

D'après le tableau III-1, on peut facilement remarquer que les paramètres du réseau a (c) à l'équilibre calculés par l'approximation WC-GGA, qui sont égaux à 4.766 Å (7.798 Å), 4.941 Å (8.044 Å) et 5.231 Å (8.586 Å) pour CsNaS, CsNaSe et CsNaTe, respectivement, présentent une concordance parfaite avec l'augmentation de la taille atomique du chalcogène en allant de S à Te.

La confrontation avec les mesures expérimentales disponibles montre que nos calculs obtenus à l'aide de l'approximation WC-GGA sont légèrement sous-estimés

par rapport aux données expérimentales correspondantes. Ceci est en contradiction avec les résultats habituels obtenus par la GGA qui sont généralement surestimés. Il est important de noter que plusieurs résultats rapportés [23-27] qui ont été faits à l'aide de WC-GGA, confirment la légère sous-estimation des paramètres du réseau par rapport aux données expérimentales de certains matériaux.

D'après le tableau III-1, les modules de compressibilité (B) des composés CsNaX (X = S, Se et Te) sont inférieurs à 30 GPa, ceci indique que ces composés sont des matériaux compressibles.

Le module de compressibilité (B) diminue avec l'augmentation du nombre atomique Z du chalcogène (S, Se et Te), suggérant que la compressibilité augmente selon l'ordre CsNaS \rightarrow CsNaSe \rightarrow CsNaTe.

Les coordonnées internes (z_{Cs} et z_X) sont reportées dans le tableau III-1. Nous avons constaté que nos valeurs coïncident parfaitement avec ceux obtenues expérimentalement.

III-4 Les propriétés élastiques

III-4-1 Les constantes élastiques

Les constantes élastiques décrivent la réponse d'un cristal à une contrainte externe. Une étude systématique des propriétés élastiques d'un solide a une grande importance, car elle peut fournir des informations précieuses sur sa stabilité structurale, son comportement mécanique, dynamique et thermodynamique.

Conformément à la symétrie tétragonale de la structure cristalline, six constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}) sont imposées. Les constantes élastiques précises C_{ij} peuvent être obtenues à partir du calcul de premier principe de la variation de l'énergie totale de la maille unitaire en fonction des déformations spécifiques du réseau. Les constantes élastiques des composés étudiés ont été calculées à l'aide de package élastique du code WIEN2k [14]. Les détails théoriques de l'ensemble des modèles des distorsions pour calculer les constantes C_{ij} peuvent être trouvés dans les références [14, 28].

Pour évaluer les six constantes élastiques, six contraintes différentes [14, 28] sont appliquées sur la maille unitaire à l'équilibre pour calculer les changements de l'énergie totale correspondantes. Les constantes élastique C_{ij} calculées à l'aide de l'approximation WC-GGA des composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe sont répertoriées dans le tableau III-2.

La stabilité mécanique d'un matériau nécessite que les constantes élastiques doivent satisfaire aux critères de la stabilité de Born [29] :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0 \end{aligned} \quad (\text{III. 1})$$

Comme il est illustré dans le tableau III-2, toutes les conditions requises indiquées au-dessus sont vérifiées, ce qui indique clairement que les composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe sont mécaniquement stables. On remarque aussi que les constantes élastiques calculées diminuent continuellement de CsNaS à CsNaTe.

Il est important de mentionner qu'aucun travail théorique ou expérimental n'a été publié, ce qui nous a empêchés de faire une comparaison, néanmoins, on considère que nos résultats deviennent la première prédiction de ces propriétés et serviront comme référence pour les travaux à venir.

Constantes	<i>CsNaS</i>	<i>CsNaSe</i>	<i>CsNaTe</i>
C_{11}	44	34	32
C_{12}	12	09.3	07
C_{13}	19	15	13
C_{33}	29	26	25
C_{44}	08	08	07
C_{66}	14	11	07
C_{11}/C_{33}	01.53	01.29	01.25
S_{11}	0.0311	0.0384	0.0416
S_{12}	-0.0003	-0.0019	0.0013
S_{13}	-0.0199	-0.0201	-0.0236
S_{33}	0.0601	0.0600	0.0654
S_{44}	0.1209	0.1296	0.1507
S_{66}	0.0721	0.0941	0.1471

Tableau III-2 : Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques des composés CsNaX (X = S, Se et Te).

La constante élastique C_{11} représente la résistance à la compression linéaire le long de l'axe X (direction a), tandis que C_{33} caractérise la résistance à la compression linéaire le long de l'axe Z (direction c) [30]. Les valeurs de C_{11} et C_{33} sont plus élevées que celles de C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} , suggérant que la déformation par cisaillement peut se produire facilement que la déformation par compression. On remarque aussi que les constantes élastiques C_{11} calculées pour tous les composés étudiés sont supérieures à C_{33} , ce qui indique que ces composés sont plus compressibles sous une contrainte uniaxiale le long de l'axe Z (direction c) que le long de l'axe X (direction a).

La valeur de C_{44} est inférieure à celle de C_{66} , ce qui suggère que le cisaillement le long du plan (001) se produit plus facilement que le cisaillement le long du plan (100).

III-4-2 Etude des propriétés mécaniques

Afin d'estimer les modules de compressibilité et les modules de cisaillement, l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) [31–33] est utilisée. Dans l'approximation de Voigt (V) [31], une déformation uniforme est supposée dans la structure, ce qui donne en conséquence la limite supérieure des paramètres en termes des coefficients élastiques C_{ij} , alors que l'approximation de Reuss (R) [32] suppose une distribution uniforme de la contrainte σ_{ij} , ce qui donne la limite inférieure des paramètres en termes des compliances élastiques S_{ij} . Cela signifie que l'estimation des modules de compressibilité et de cisaillement par les approximations de Reuss et Voigt sont plus proches de la limite inférieure et la limite supérieure, respectivement, qu'aux résultats réels des modules de compressibilité et de cisaillement. Par conséquent, en faisant la moyenne des deux limites, on trouve l'approximation de Hill [33] qui permet d'obtenir des résultats réels des modules d'élasticité.

Dans l'approximation de Voigt, le module de compressibilité B_V et le module de cisaillement G_V sont obtenus par les expressions suivantes [31]:

$$B_V = (2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13})/9 \quad (\text{III. 2})$$

$$G_V = (M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66})/30 \quad (\text{III. 3})$$

et dans l'approximation de Reuss [32], le module de compressibilité B_R et le module de cisaillement G_R sont estimés comme suit :

$$B_R = C^2 / M \quad (\text{III. 4})$$

$$G_R = 15 / [(18B_V) / C^2 + 6 / (C_{11} - C_{12}) + 6 / C_{44} + 3 / C_{66}] \quad (\text{III. 5})$$

où $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$ (III. 6)

et $C^2 = (C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$ (III. 7)

Les modules de compressibilité et de cisaillement efficaces dans l'approximation Voigt-Reuss-Hill [31–33] sont évalués en prenant une moyenne arithmétique des deux limites, et en utilisant les relations suivantes :

$$B_H = (B_V + B_R) / 2 \quad (\text{III. 8})$$

$$G_H = (G_V + G_R) / 2 \quad (\text{III. 9})$$

Le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être calculés en utilisant les relations suivantes :

$$E = 9BG / (3B + G) \quad (\text{III. 10})$$

$$\nu = (3B - 2G) / 2(3B + G) \quad (\text{III. 11})$$

Nos résultats calculés des propriétés mécaniques des composés CsNaX (X = S, Se et Te) sont illustrés dans le tableau III-3.

Composé	B_V	B_R	G_V	G_R	B_H	G_H
CsNaS	24.16	23.71	10.59	09.42	23.94	10.01
CsNaSe	19.07	19.03	08.96	08.45	19.05	08.70
CsNaTe	17.55	17.54	07.61	07.06	17.55	07.34
	E	ν	B/G			
CsNaS	26.35	0.32	2.39			
CsNaSe	22.66	0.39	2.19			
CsNaTe	19.32	0.32	2.39			

Tableau III-3 : Les propriétés mécaniques des composés CsNaX (X = S, Se et Te).

Comme il est indiqué dans le tableau III-3, les modules de compressibilité calculés pour les trois composés obtenus par la minimisation de l'énergie totale concordent bien avec ceux obtenus à partir des constantes élastiques C_{ij} . Cette concordance peut prouver la fiabilité et la précision de cette approche théorique de l'estimation des constantes élastiques.

Nous avons constaté que le module de compressibilité B diminue lors de passage de CsNaS à CsNaSe à CsNaTe, ce qui montre que B est inversement proportionnel au volume (V) de la maille unitaire $B \sim 1/V$ [34]. La valeur de B diminue avec l'augmentation du volume de la maille unitaire.

Les valeurs de B varient de 24 GPa pour CsNaS à 18 GPa pour CsNaTe. Ces résultats peuvent être facilement expliqués en considérant l'augmentation du volume de la maille unitaire en équilibre (V_0) de CsNaS (177.13 \AA^3) à CsNaTe (234.94 \AA^3).

En général, les modules de compressibilité obtenus sont inférieurs approximativement de 30 GPa et par conséquent, ces matériaux peuvent être classés comme des matériaux relativement mous avec une compressibilité élevée ($\beta \sim 0.033 \text{ GPa}^{-1}$).

Il est bien connu que le module de cisaillement (G) est défini comme la relation entre la résistance aux déformations réversibles et la contrainte de cisaillement correspondante [35]. La valeur élevée du module de cisaillement est principalement due à la valeur élevée de C_{44} . De plus, le module de cisaillement est généralement un meilleur prédicteur de la dureté que le module de compressibilité [36]. Les modules de cisaillement calculés pour nos composés ont la même tendance que leurs modules de compressibilité (B), indiquant que CsNaTe possède le module de cisaillement le plus bas, tandis que CsNaS possède le plus élevé.

Les composés ternaires étudiés sont plus résistants à la compression volumique qu'au cisaillement, du fait que $B_H > G_H$.

Le module d'Young (E) d'un matériau est défini comme le rapport de la contrainte linéaire à la déformation linéaire, alors il peut fournir des informations utiles sur la rigidité. Un module d'Young élevé prouve que le matériau est classé comme rigide [37]. Dans notre cas, le module de Young prend les valeurs de 26 GPa, 23 GPa et 19 GPa pour CsNaS, CsNaSe et CsNaTe, respectivement reflétant qu'en

moyenne ces matériaux présentent une rigidité assez faible. De plus, CsNaS est plus rigide que CsNaSe et CsNaTe. La modification des atomes X du groupe VI suivant la séquence S→Se→Te dans CsNaX entraîne une diminution de E , ce qui est due probablement à l'augmentation du volume de la maille unitaire.

Pour caractériser les comportements de la fragilité et de la ductilité d'un matériau, le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement B/G est utilisé. Selon la règle Pugh [38], une valeur élevée de B/G est associée à la ductilité, tandis qu'une faible valeur est compatible avec la fragilité. La valeur critique qui sépare les deux comportements est 1.75. Les résultats répertoriés dans le tableau III-3 indiquent que les composés CsNaX (X = S, Se et Te) ont des rapports B/G supérieurs à la valeur critique, ce qui les classe comme des matériaux ductiles.

En outre, nous avons également appliqué une autre règle pour identifier la fragilité et la ductilité de nos matériaux. Il s'agit de la règle du coefficient de Poisson (ν) de Frantsevich et al. [39]. Selon cette règle, on a classé les composés avec $\nu > 0.26$ comme ductiles et ceux ayant $\nu < 0.26$ comme fragiles.

Comme il est indiqué dans le tableau III-3, tous les coefficients de Poisson calculés (ν) sont supérieurs à 0.26, ce qui signifie que les ternaires CsNaX (X = S, Se et Te) sont de nature ductile. Ces résultats s'accordent parfaitement avec l'estimation de B/G .

Le coefficient de poisson est principalement utilisé pour obtenir des informations sur les caractéristiques des forces de liaison. Les coefficients de Poisson (ν) pour les matériaux covalents sont très faibles ($\nu \sim 0.1$), tandis que les valeurs typiques de ν pour les matériaux ioniques sont d'environ 0.25 [40]. Dans notre cas, les valeurs de ν pour les trois matériaux étudiés, énumérés dans le tableau III-3, sont supérieures à 0.25. Par conséquent, nous pouvons prévoir que les liaisons ioniques contribuent de manière significative dans les interactions interatomiques totales dans ces matériaux.

En outre, les rapports G/B pour les matériaux covalents et les matériaux ioniques sont $G \approx 1.1B$ et $G \approx 0.6B$ [41], respectivement. Dans notre cas, le rapport G/B est approximativement égal à 0.42, ce qui indique que la liaison interatomique

dans les trois composés est fortement ionique. Ce résultat s'accorde parfaitement avec celui obtenu à l'aide du coefficient de poisson (ν).

III-4-3 La température de Debye (θ_D)

La température de Debye (θ_D) est un paramètre fondamental et important pour décrire les propriétés thermodynamiques d'un solide. Elle est étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques, telles que la chaleur spécifique et le point de fusion [42]. Cependant, la température de Debye n'est pas strictement un paramètre déterminée. À basses températures, les vibrations d'excitations résultent exclusivement à partir de vibrations acoustiques [43]. Par conséquent, la température de Debye à basse température peut être estimée en utilisant la vitesse moyenne du son v_m selon la relation suivante [44] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III. 12})$$

où h et k sont respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann, N_A étant le nombre d'Avogadro, n étant le nombre d'atomes par unité de cellule, M est la masse moléculaire et ρ c'est la densité.

La vitesse moyenne du son v_m peut être calculée comme suit [45] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III. 13})$$

où v_l est la vitesse du son de l'onde longitudinale, v_t est la vitesse du son de l'onde transversale, qui sont obtenues à partir de l'équation de Navier [46] :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (\text{III. 14})$$

et

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III. 15})$$

Les résultats obtenus concernant la température de Debye (θ_D), la vitesse moyenne du son (v_m), la vitesse longitudinale du son (v_l), la vitesse transversale du son (v_t) et la densité (ρ) pour les composés étudiés sont reportés dans le tableau III-4.

En général, une valeur supérieure de θ_D reflète une conductivité thermique plus élevée. Les résultats du tableau III-4 montrent que la valeur de θ_D la plus élevée vaut 185.27 K pour CsNaS et la plus basse vaut 133.95 K pour CsNaTe. Nous avons constaté que la conductivité thermique la plus élevée correspond au composé CsNaS ensuite vient celle de CsNaSe et enfin celle de CsNaTe. Ceci peut être expliqué par le fait que la diminution des constantes élastiques de CsNaS à CsNaTe entraîne la diminution de θ_D de CsNaS à CsNaTe. On note aussi que la vitesse du son longitudinale (v_l) est beaucoup plus élevée que celle de la vitesse du son transversale (v_t) pour les trois composés.

Composé	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
<i>CsNaS</i>	3.346	3337.7	1729.1	1935.5	183.27
<i>CsNaSe</i>	3.751	2858.6	1523.2	1701.7	155.41
<i>CsNaTe</i>	3.805	2679.9	1388.7	1554.4	133.95

Tableau III-4 : La densité (en g/cm^3), la vitesse du son (en m/s) et la température de Debye (en K) des composés CsNaX (X = S, Se et Te).

III-4-4 Etude de l'anisotropie

On sait que la possibilité d'induire des micro-fissures dans un matériau est étroitement associée avec le coefficient d'anisotropie de la dilatation thermique et de l'anisotropie des propriétés élastiques [47]. L'anisotropie élastique donne des informations sur la nature des différents types de liaison le long des différentes directions cristallographiques.

À ce jour, on sait qu'il y a des cristaux qui sont monocristallins mais qui présentent un comportement d'anisotropie élastique. Par conséquent, une représentation appropriée du caractère d'anisotropie est impératif dans la physique du solide et dans les sciences de l'ingénieur.

Les facteurs d'anisotropie de cisaillement décrivent le degré de liaison entre les atomes qui se trouvent dans les différents plans. Ils sont calculés en utilisant les expressions suivantes [47] :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{III. 16})$$

pour le plan de cisaillement {100}.

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (\text{III. 17})$$

pour le plan de cisaillement {010}.

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (\text{III. 18})$$

et pour le plan de cisaillement {001}.

Les valeurs calculées de A_1 , A_2 et A_3 pour les matériaux CsNaX sont reportées dans le tableau III-5. On note que pour une structure tétragonale $A_1 = A_2$ car $C_{44} = C_{55}$, $C_{11} = C_{22}$ et $C_{13} = C_{23}$. Pour un cristal isotrope, les valeurs de A_1 , A_2 et A_3 sont égales à 1, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à 1 est une mesure du degré d'anisotropie de cisaillement présentant dans le cristal.

Les résultats du tableau III-5 montrent que tous les facteurs de l'anisotropie de cisaillement calculés dans notre étude ne sont pas similaires et ont des valeurs différentes de l'unité, ce qui explique que les composés CsNaX présentent un degré d'anisotropie de cisaillement considérable le long des plans {100}, {010} et {001}.

Le composé CsNaS montre une anisotropie de cisaillement la plus élevée (1.742) le long du plan (001).

Composé	A_1	A_2	A_3	A_B	A_G	A^U
CsNaS	0.923	0.923	1.742	0.941	5.810	0.636
CsNaSe	0.981	0.981	1.711	0.089	2.950	0.306
CsNaTe	0.908	0.908	1.096	0.008	3.740	0.310

Tableau III-5 : L'indice d'anisotropie universel (A^U), l'indice d'anisotropie de compression (A_B et A_G), et l'indice d'anisotropie de cisaillement avec les facteurs d'anisotropie (A_1 , A_2 et A_3) des composés CsNaX (X = S, Se et Te).

L'anisotropie élastique d'un solide peut être représentée en termes de plusieurs indices d'anisotropies, tels que le pourcentage d'anisotropie de compression A_B et l'anisotropie de cisaillement A_G . Pour un cristal de symétrie quelconque, les grandeurs A_B et A_G peuvent être estimées par les équations suivantes [48] :

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (\text{III. 20})$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{III. 21})$$

où B_R (G_R) et B_V (G_V) sont les modules de compression (cisaillement) estimés dans les approximations de Reuss et Voigt, respectivement.

Les valeurs de ces deux indices peuvent varier de 0% (le cas d'un cristal isotrope parfait) à 100% (l'anisotropie maximale). Nos valeurs calculées correspondantes pour les trois matériaux sont répertoriés dans le tableau III-5. Les valeurs en pourcentage de l'anisotrope de compression et de cisaillement pour CsNaS valent 0.94% et 5.81%, respectivement impliquant qu'il y a une faible anisotropie dans la compression; cependant l'anisotropie de cisaillement est notable. Pour CsNaTe, il est à noter que la valeur de A_B est presque nulle, indiquant que sa compressibilité est presque isotrope. D'un autre côté, A_G est beaucoup plus élevé que A_B dans les trois composés, indiquant que leur anisotropie de cisaillement est supérieure à leur anisotropie de compression.

De plus, nous pouvons estimer l'élasticité d'anisotropie en utilisant l'indice d'anisotropie universel A^U [49], qui est définie comme suit :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 > 0 \quad (\text{III. 22})$$

Les matériaux isotropes sont connus par $A^U = 1$ et la déviation de A^U commençant par zéro caractérise l'existence de l'anisotropie cristalline. Selon les calculs de A^U qui sont présentés dans le tableau III-5, on constate que la valeur calculée de A^U est maximale dans CsNaS (0.636) ce qui signifie qu'il présente une anisotropie élastique importante, elle est le double de celles des deux autres composés CsNaSe et CsNaTe.

Pour estimer les vitesses des ondes élastiques d'un cristal unique dans différentes directions à l'aide des constantes élastiques C_{ij} , l'équation de Christoffel

doit être résolue [50]. Les solutions de cette équation permettent l'obtention des modes longitudinal (l) et transversal (t).

Pour la structure tétragonale, les deux modes de la vitesse du son suivant la direction de propagation sont donnés comme suit [51] :

$$\left. \begin{aligned} [100]v_l &= [010]v_l = \sqrt{C_{11}/\rho}; & [001]v_{t1} &= \sqrt{C_{44}/\rho} \\ [001]v_l &= \sqrt{C_{33}/\rho}; & [100]v_{t1} &= [010]v_{t2} = \sqrt{C_{66}/\rho} \\ [110]v_l &= \sqrt{\frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{66})}{2\rho}} \\ [1\bar{1}0]v_{t2} &= \sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III. 23})$$

où v_l est la vitesse du son de l'onde longitudinale, v_{t1} et v_{t2} sont la première et la deuxième vitesse du son de l'onde transversale, respectivement.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III-6. Les vitesses sonores anisotropes montrent également les anisotropies élastiques des composés étudiés

Composé	[100]		
	[100] v_l	[001] v_{t1}	[010] v_{t2}
CsNaS	3.64	1.57	2.04
CsNaSe	3.02	1.43	1.68
CsNaTe	2.89	1.32	1.34
	[001]		
	[001] v_l	[100] v_{t1}	[010] v_{t2}
CsNaS	2.94	2.04	2.04
CsNaSe	2.66	1.68	1.68
CsNaTe	2.58	1.34	1.34
	[110]		
	[110] v_l	[001] v_{t1}	[1 $\bar{1}$ 0] v_{t2}
CsNaS	3.55	1.57	2.18
CsNaSe	2.94	1.43	1.82
CsNaTe	2.62	1.32	1.81

Tableau III-6 : Les vitesses sonores anisotropes (en km/s) pour les composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe.

Une exploration approfondie et utile de l'anisotropie élastique des solides peut être faite en traçant la dépendance directionnelle tridimensionnelle (3D) du module de Young (E) et de la compressibilité ($\beta = 1/B$).

Pour une structure tétragonale, la représentation 3D de la dépendance directionnelle des modules B et E est exprimée par les relations suivantes [52] :

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \quad (\text{III. 24})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{E} = & S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) \\ & + S_{33} l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \end{aligned} \quad (\text{III. 25})$$

où S_{ij} sont les compliances élastiques présentées dans le tableau III-2. l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs par rapport aux axes X, Y et Z, respectivement exprimés en fonction des coordonnées sphériques

Les représentations 3D de la dépendance directionnelle des modules B , E et G sont montrées sur les figures III-1, III-2 et III-3. Selon les figures obtenues, on peut voir que pour chaque composé, les amplitudes de B , E et G présentent une dépendance avec les directions cristallographiques.

La dépendance directionnelle tridimensionnelle est une sphère parfaite pour une structure isotrope et par conséquent toute déviation par rapport à la forme sphérique reflète le degré d'anisotropie.

D'après la figure III-2, on remarque que la dépendance directionnelle tridimensionnelle du module de compression s'écarte de la forme sphérique particulièrement pour le composé CsNaS, ce qui indique que le module de compression montre relativement des propriétés de l'anisotropie. Ce résultat s'accorde parfaitement avec la discussion concernant l'indice de l'anisotropie élastique A_B .

De plus, les projections sur les plans (100), (010) et (001) de la dépendance directionnelle du module de compression qui sont représentées sur la figure III-5 montrent plus clairement les propriétés d'anisotropies des composés CsNaX.

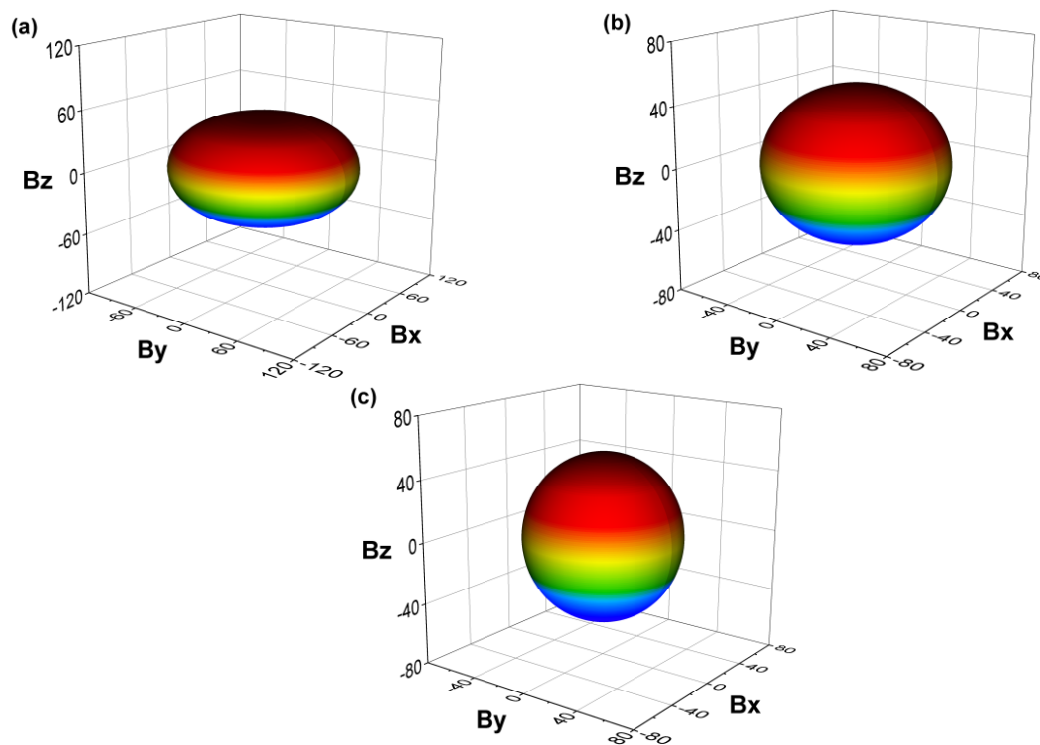


Figure III-2 : Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de compressibilité des composés CsNaS (a), CsNaSe (b) et CsNaTe (c).

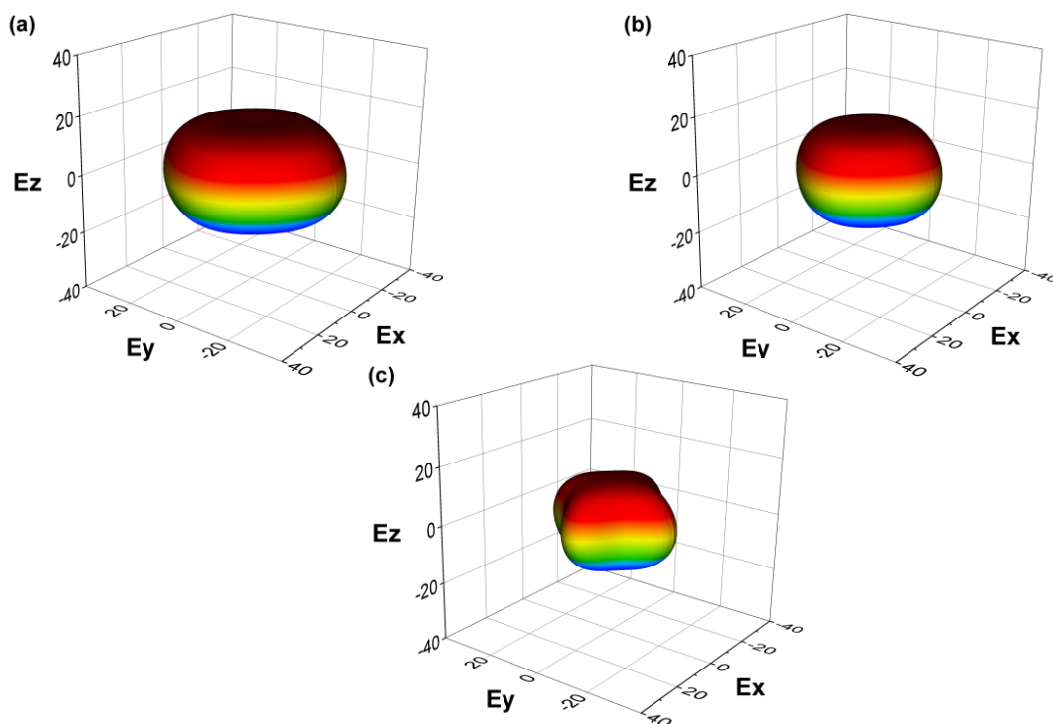


Figure III-3 : Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de Young des composés CsNaS (a), CsNaSe (b) et CsNaTe (c).

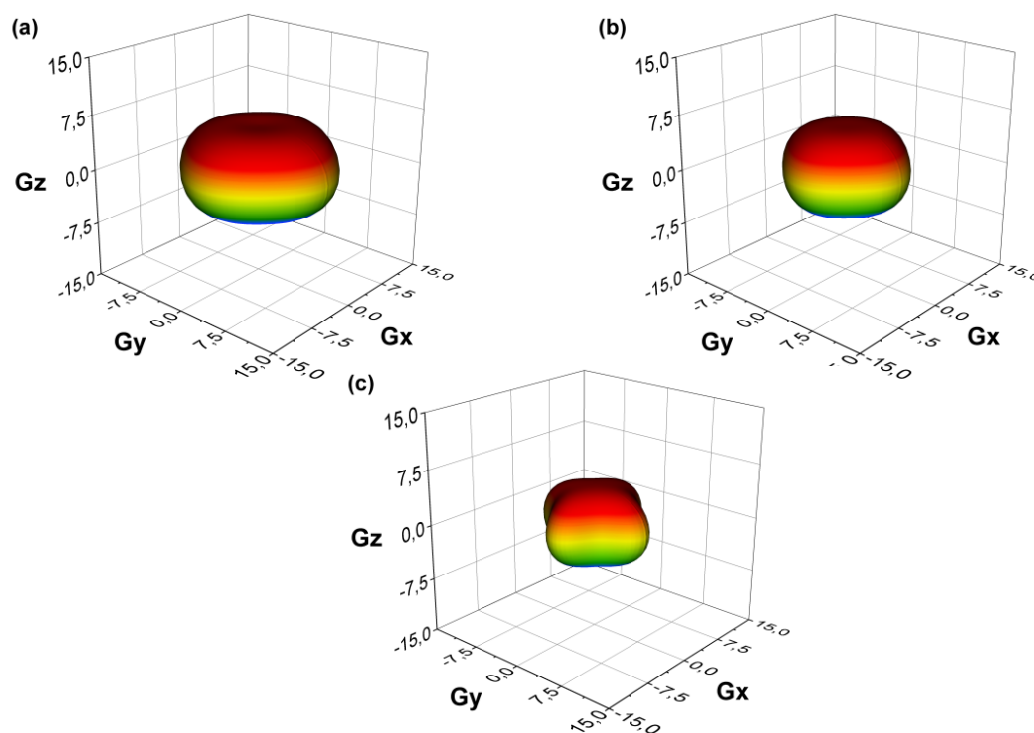


Figure III-4 : Représentation 3D de la dépendance directionnelle du module de cisaillement des composés CsNaS (a), CsNaSe (b) et CsNaTe (c).

Le module de compression du CsNaS dépend beaucoup plus de la direction que ceux des composés CsNaSe et CsNaTe. Le module de compressibilité B de CsNaS, le long de la direction [100] et [010], est plus élevé que selon la direction [001], ce résultat signifie que sous la contrainte uniaxiale, le composé CsNaS est moins compressible le long de l'axe X que selon l'axe Z.

La figure III-3 illustre la dépendance directionnelle tridimensionnelle du module de Young (E) des trois composés. On observe clairement que les formes 3D de E s'écartent totalement de la forme d'une sphère parfaite, ce qui indique que le module de Young montre un degré d'anisotropie plus élevé.

Nous pouvons vérifier cette conséquence en effectuant la projection de la dépendance directionnelle en 3D du E sur les trois plans principaux (100), (010) et (001). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-6. Nous avons constaté que les maximums des modules de Young apparaissent dans les directions [100] et [010] pour les trois ternaires CsNaX.

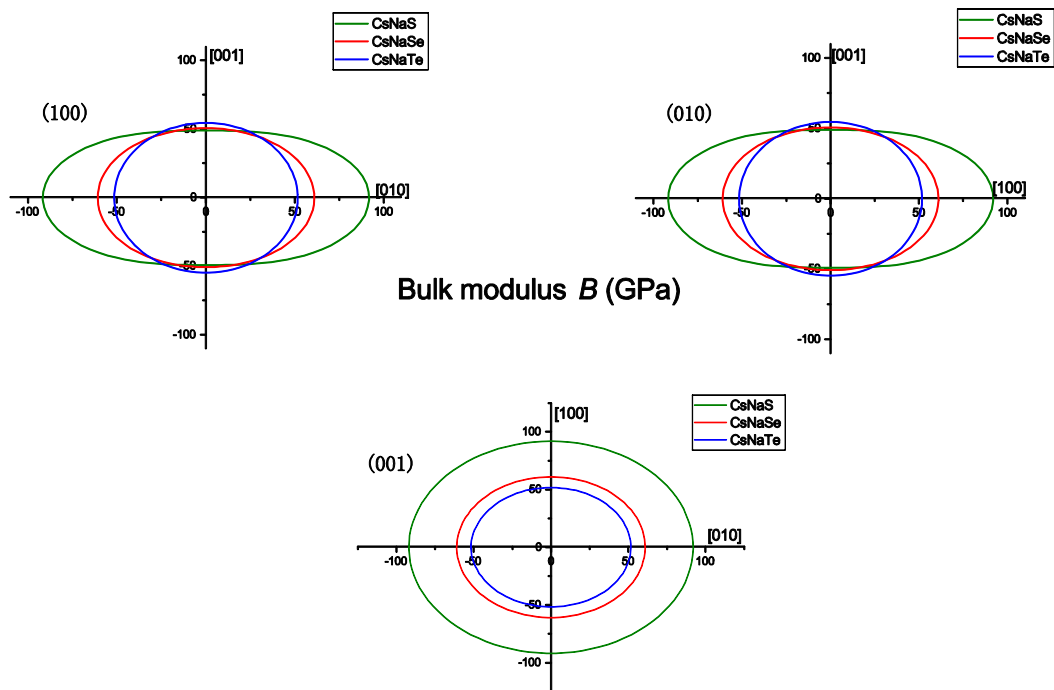


Figure III-5 : Les contours planaires du module de compressibilité des composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001).

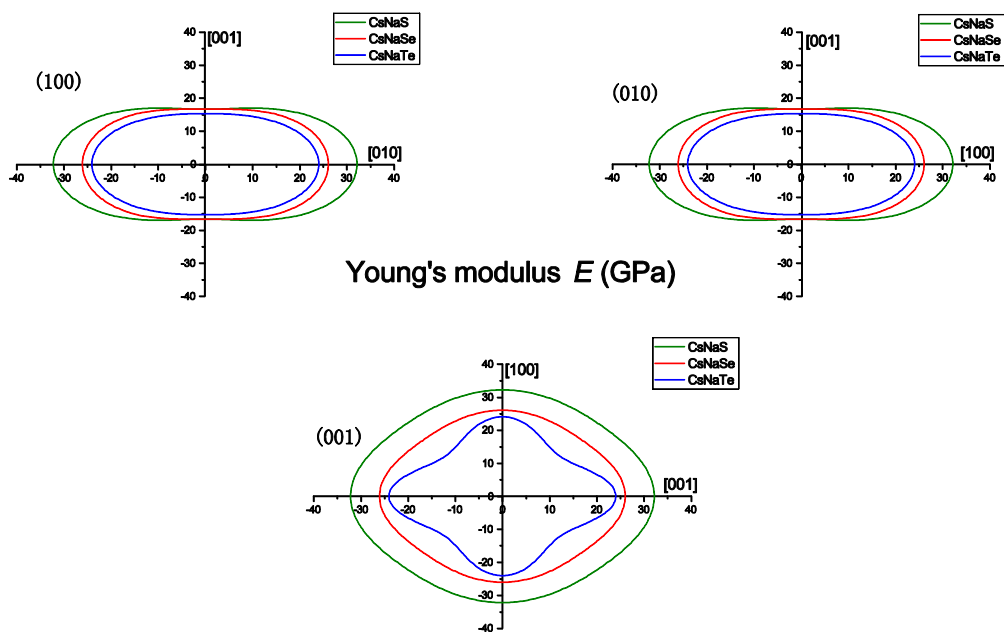


Figure III-6 : Les contours planaires du module de Young des composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001).

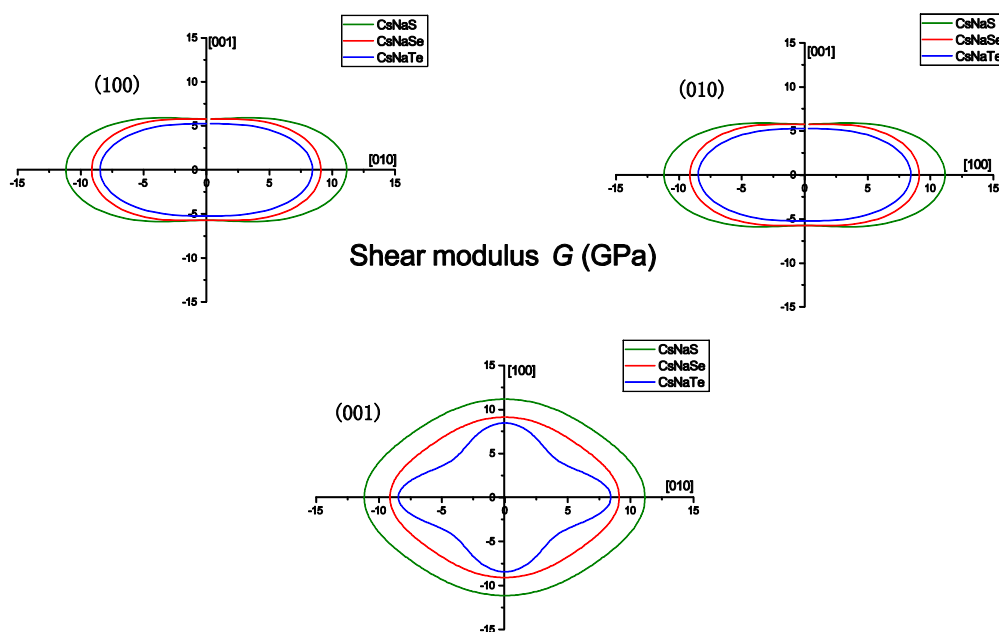


Figure III-7 : Les contours planaires du module de cisaillement des composés $CsNaS$, $CsNaSe$ et $CsNaTe$ sont indiqués pour les plans cristallographiques (100), (010) et (001).

Nous avons également réalisé la dépendance directionnelle du module de cisaillement pour les composés étudiés et leurs projections sur les trois plans principaux. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-4 et la figure III-7, respectivement. Nous avons constaté que ces résultats concordent parfaitement avec la discussion faite sur le A_B et le A_G .

L'anisotropie du module de compressibilité, le module de Young et le module de cisaillement sont plausibles parce qu'ils s'accordent parfaitement à nos résultats calculés des constantes élastiques, car il est bien connu que si le rapport C_{11}/C_{33} est inférieur (supérieur) à l'unité, l'axe X (Z) est moins compressible que l'axe Z (X). Cependant, si l'écart du rapport C_{11}/C_{33} est supérieur à 1, la différence en compression le long des axes OX et OZ est également plus grande [53].

On remarque clairement, d'après le tableau III-2 que les rapports C_{11}/C_{33} de $CsNaX$ sont supérieurs à 1 et la déviation de C_{11}/C_{33} par rapport à 1 suit l'ordre : $CsNaTe < CsNaSe < CsNaS$. Par conséquent, le composé $CsNaS$ présente une anisotropie considérable en le comparant avec les deux autres composés.

Pour mieux cerner les différentes propriétés de nos matériaux, nous avons jugé utile de vérifier leurs stabilités dynamiques. Dans cette optique nous avons tracé les courbes de dispersion phononiques des trois composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe, le long des directions de hautes symétries : Z-M- Γ -R-X dans la zone Brillouin. Les spectres obtenus sont illustrés sur la figure III-8. On observe clairement que les spectres de dispersion des phonons n'ont pas de fréquences imaginaires, c'est-à-dire l'inexistence des branches négatives ce qui traduit la stabilité dynamique de nos composés.

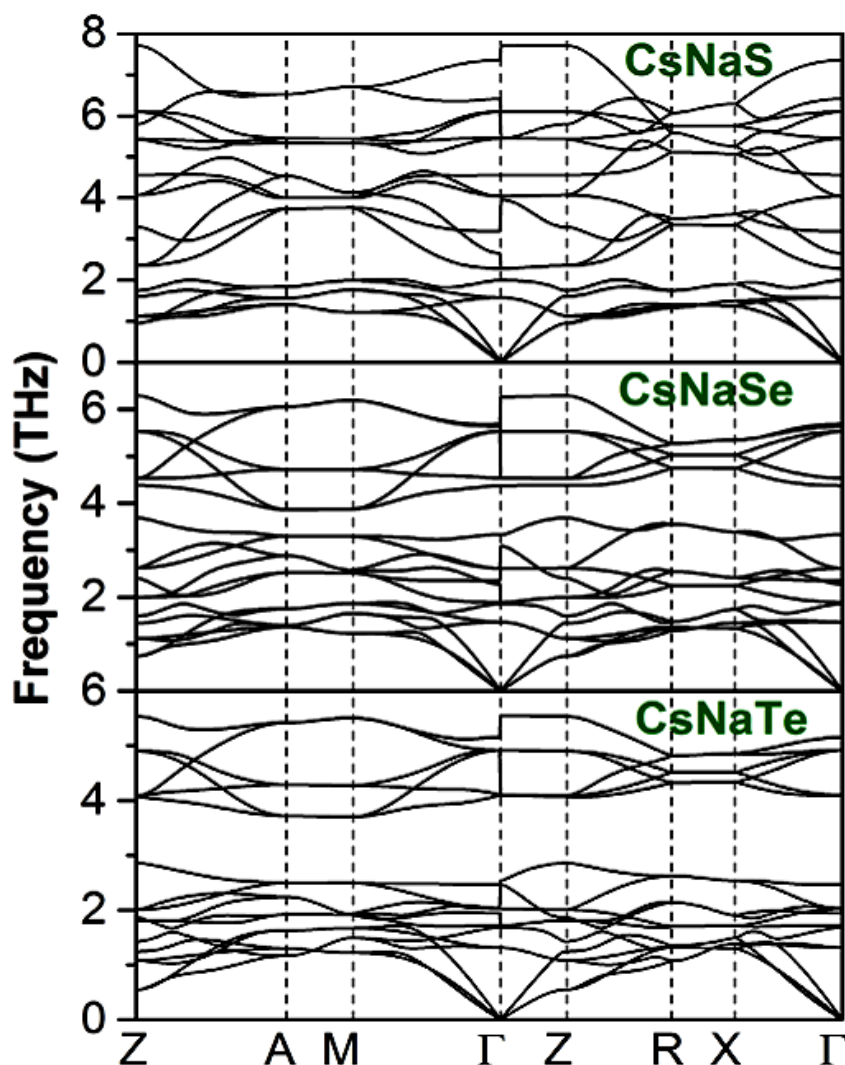


Figure III-8 : Courbes de dispersion des phonons calculées pour CsNaS, CsNaSe et CsNaTe.

III-5 Les propriétés électroniques

III-5-1 La structure de bandes

En utilisant les paramètres structuraux à l'équilibre, les structures des bandes de la série des composés CsNaX (X = S, Se et Te) ont été calculées le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) correspondante à la symétrie tétragonale en utilisant les trois approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Comme les schémas de bandes obtenus à l'aide des de trois approximations ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes, nous présentons seulement les courbes obtenues en utilisant la TB-mBJ.

La figure III-9-a, b et c montrent les structures de bandes avec la densité totale d'états correspondante (DOS) des trois composés CsNaX (X=S, Se et Te) en utilisant le potentiel TB-mBJ. La position du niveau de Fermi a été choisie comme référence à l'énergie zéro.

Nous présentons sur la figure III-10 une vue agrandie de la structure de bandes autour de la bande interdite fondamentale avec une indication des valeurs des gaps fondamentaux.

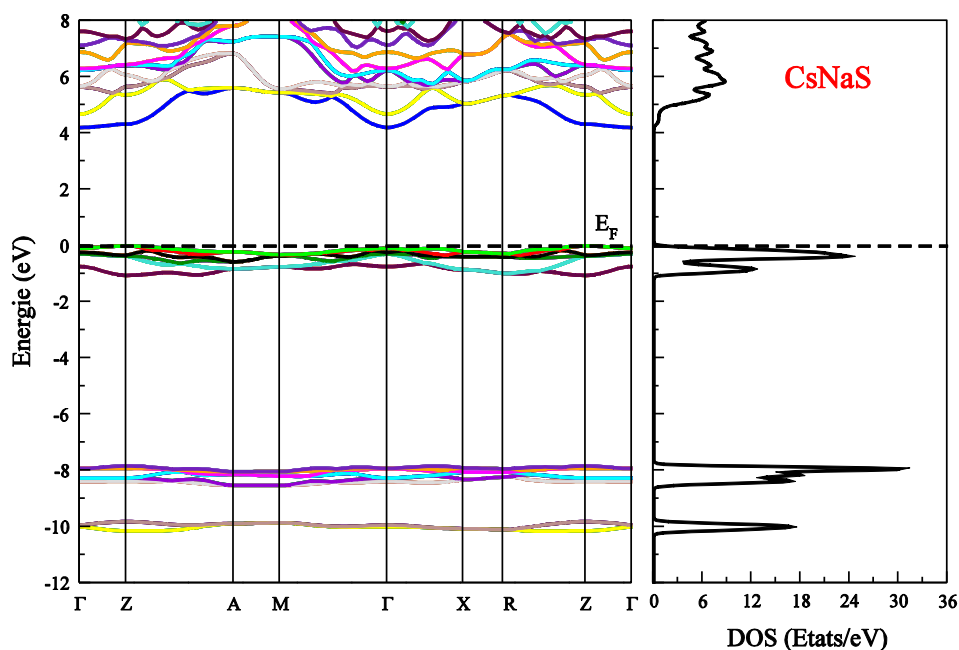


Figure III-9-a : La structure de bandes du composé CsNaS en utilisant la TB-mBJ.

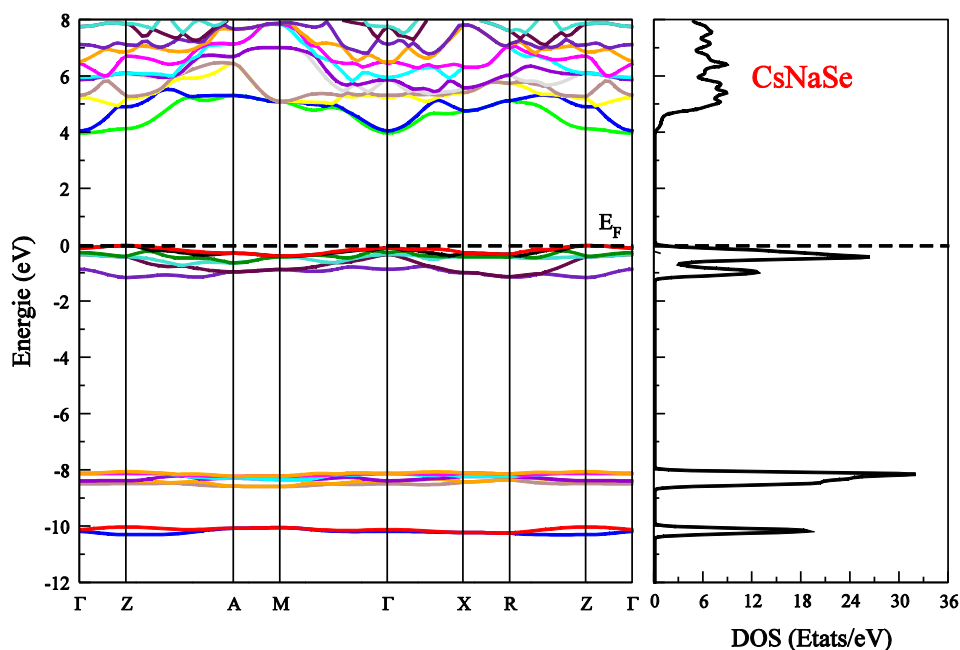


Figure III-9-b : La structure de bandes du composé CsNaSe en utilisant la TB-mBJ.

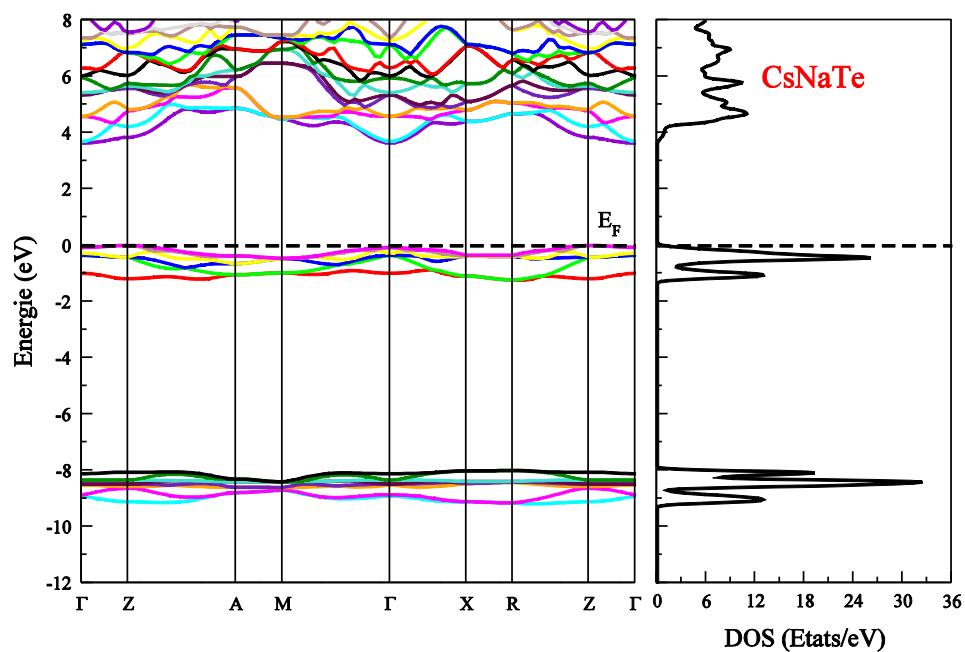


Figure III-9-c : La structure de bandes du composé CsNaTe en utilisant la TB-mBJ.

On peut distinguer d'après cette figure que le haut de la bande de valence (VB) est située au point Z, tandis que le bas de la bande de conduction (CB) est positionné au point Γ . On constate que ces matériaux présentent un comportement d'un semi-conducteur avec un gap indirect ($Z-\Gamma$).

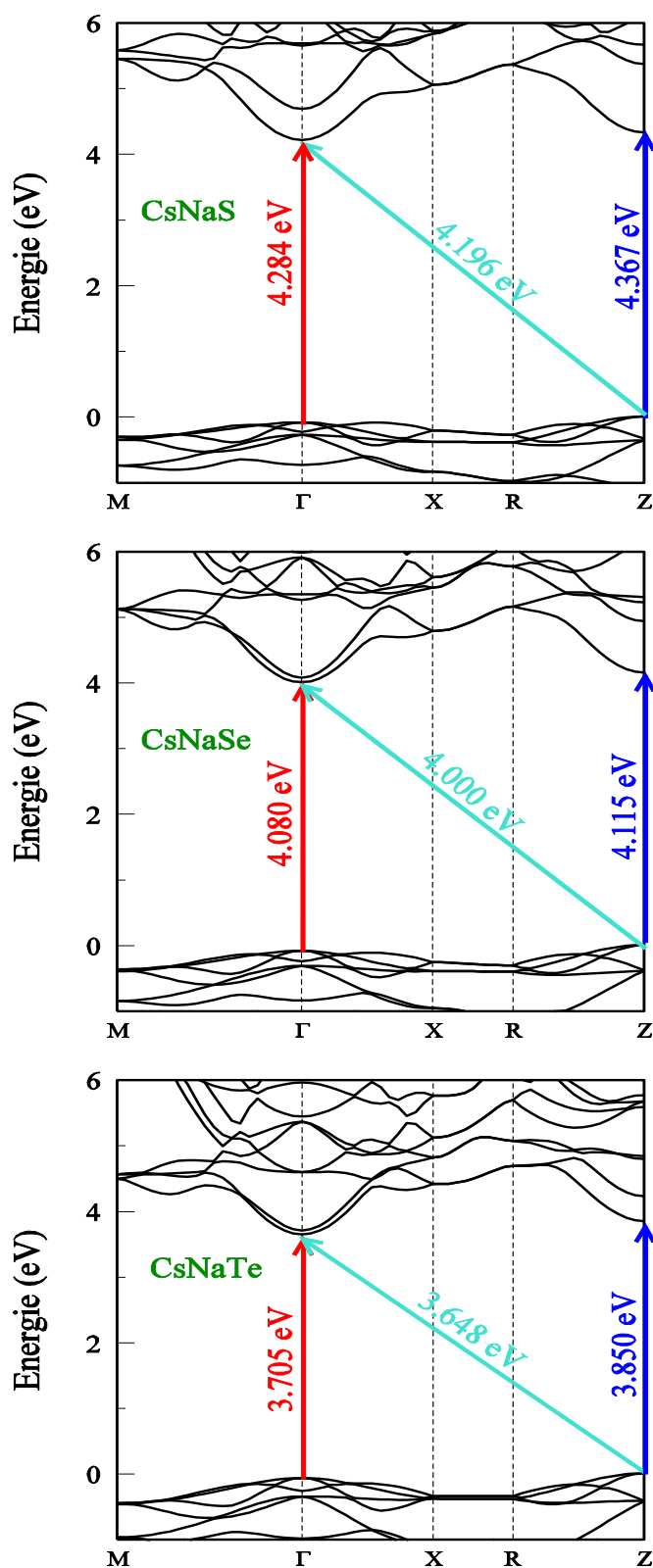


Figure III-10 : Vue agrandie de la structure de bandes autour du gap fondamental indirect avec une indication des valeurs de gap indirect (Z - Γ), le gap direct (Γ - Γ) et la transition directe (Z - Z) pour les composés CsNaS , CsNaSe et CsNaTe en utilisant la TB-mBJ.

Nos résultats concernant le gap direct (Γ - Γ), le gap indirect (Z- Γ) et la largeur de bande de valence supérieure (UVBW) des matériaux étudiés sont regroupés dans le tableau III-7 et nous avons relevé les constatations suivantes :

Composé	Méthode	Gap d'énergie (eV)		UVBW
		Γ - Γ	Γ -Z	
<i>CsNaS</i>	WC-GGA	2.65	2.53	1.43
	EV-GGA	3.46	3.30	1.19
	TB-mBJ	4.28	4.20	1.06
<i>CsNaSe</i>	WC-GGA	2.21	2.10	1.53
	EV-GGA	3.28	3.19	1.25
	TB-mBJ	4.08	4.00	1.13
<i>CsNaTe</i>	WC-GGA	2.14	2.05	1.59
	EV-GGA	3.09	3.03	1.37
	TB-mBJ	3.71	3.65	1.23

Tableau III-7 : Valeurs des gaps directs, indirects et les largeurs de bande de valence supérieure (UVBW) des trois composés *CsNaS*, *CsNaSe* et *CsNaTe* calculées à l'aide des approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ.

- Nous avons remarqué que les valeurs du gap fondamental des trois composés obtenues à l'aide des trois approximations sont ordonnées selon l'ordre : $E_g(\text{CsNaS}) > E_g(\text{CsNaSe}) > E_g(\text{CsNaTe})$. Ceci nous a permis de déduire que le gap décroît avec la croissance du numéro atomique du chalcogène.

- Il est intéressant de noter que le gap indirect (Z- Γ), le gap direct (Γ - Γ) et la largeur de la bande de valence supérieure pour le même matériau présentent aussi une tendance décroissante, cette constatation est valable pour les trois composés.

- Le gap indirect calculé à l'aide de la WC-GGA vaut 2.68 eV, 2.21 eV et 2.14 eV pour *CsNaS*, *CsNaSe* et *CsNaTe*, respectivement. Cependant, en utilisant la EV-GGA (TB-mBJ) le gap indirect vaut 3.46 eV (4.28 eV), 3.28 eV (4.08 eV) et 3.09 eV (3.71 eV) pour *CsNaS*, *CsNaSe* et *CsNaTe*, respectivement.

- On a observé qu'il existe une petite différence entre la valeur du gap direct (Γ - Γ) et la valeur du gap indirect (Z - Γ) dans les composés étudiés. C'est intéressant de noter que les UVBW obtenus par le potentiel TB-mBJ sont 1.06 eV, 1.13 eV et 1.23 eV pour CsNaS, CsNaSe et CsNaTe, respectivement. Ainsi, les résultats montrent un caractère de bande moins dispersif, ce qui indique que la fonction d'onde est plus localisée. Cela est conforme à la tendance habituelle, c'est-à-dire que les états de la bande de valence deviennent plus localisés le matériau devient moins covalent et plus ionique. Ainsi, nous nous attendons que le caractère ionique soit dominant dans ces composés.

III-5-2 La densité d'états

Dans le but de connaître la contribution de différents états électroniques qui forment chaque bande, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) en utilisant l'approximation TB-mBJ. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III-11, III-12 et III-13 pour les composés CsNaS, CsNaSe et CsNaTe, respectivement.

Nous avons constaté que les densités d'états pour CsNaS et CsNaSe sont réparties en quatre groupes de bandes séparées par des gaps. Cependant, pour le composé CsNaTe, il y a uniquement trois groupes de bandes.

- Dans le cas du CsNaS et CsNaSe, à partir de l'énergie la plus faible, le premier (deuxième) groupe de bandes provient principalement des états *s* du chalcogène (des états *p* du Cs). Il est localisé à environ -9.98 eV (-7.92 eV) et -10.11 eV (-8.12eV) pour CsNaS et CsNaSe, respectivement.
- Dans le cas de CsNaTe, le premier pic correspond au groupe de bandes le plus bas et provient de la contribution des états *s* du Te et des états *p* du Cs. Ces états sont centrés à environ -8.40 eV.
- Le groupe de bandes situé au-dessous du niveau de Fermi pour chaque composé est dominé par les états *p* du chalcogène avec une petite contribution des états *s* et *p* du sodium.

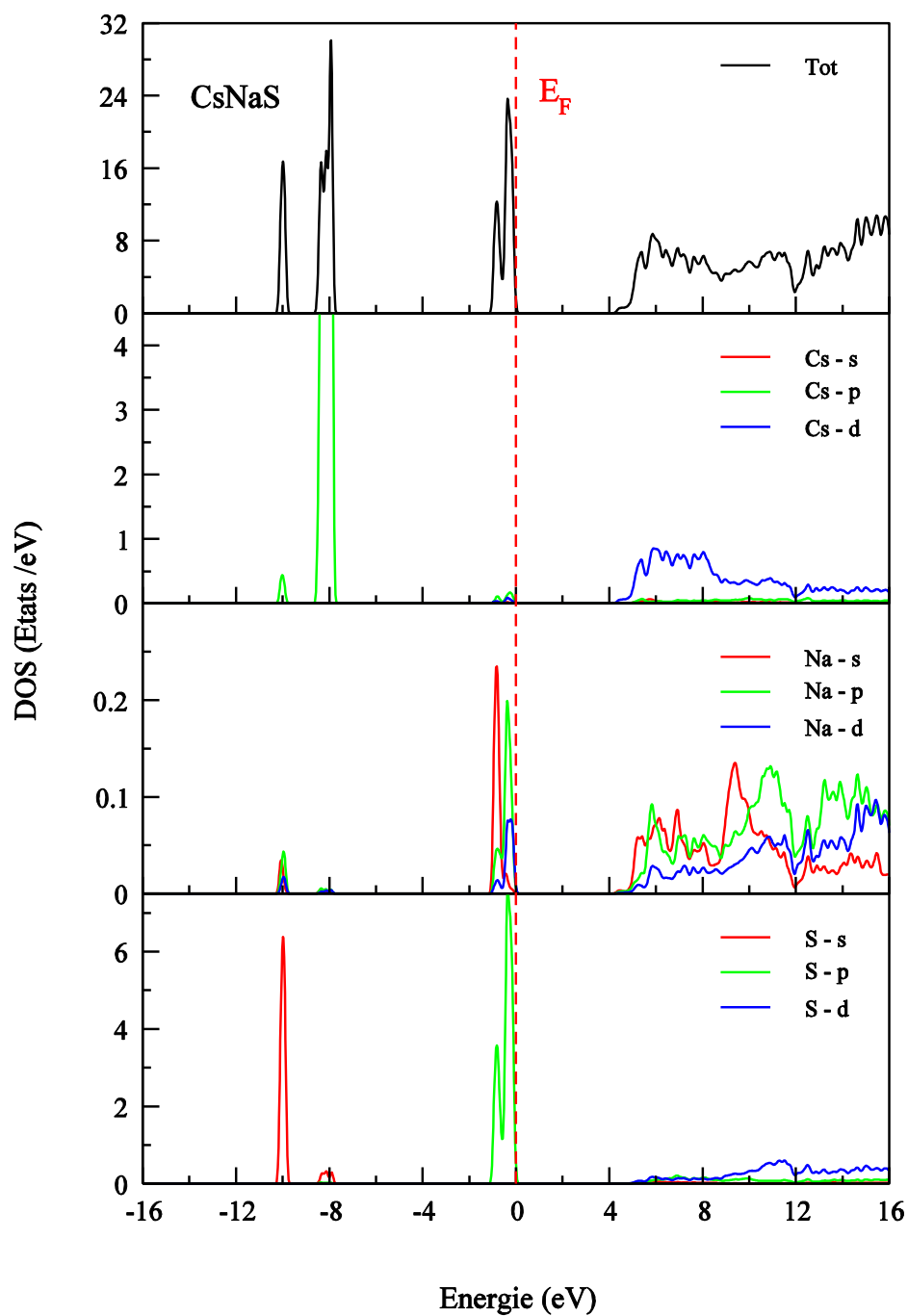


Figure III-11 : Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du composé CsNaS en utilisant la TB-mBJ.

- Les bandes de conduction sont formées principalement des états d du Cs, avec des petites contributions des états s , p et d du Na et les états s , p et d du X.

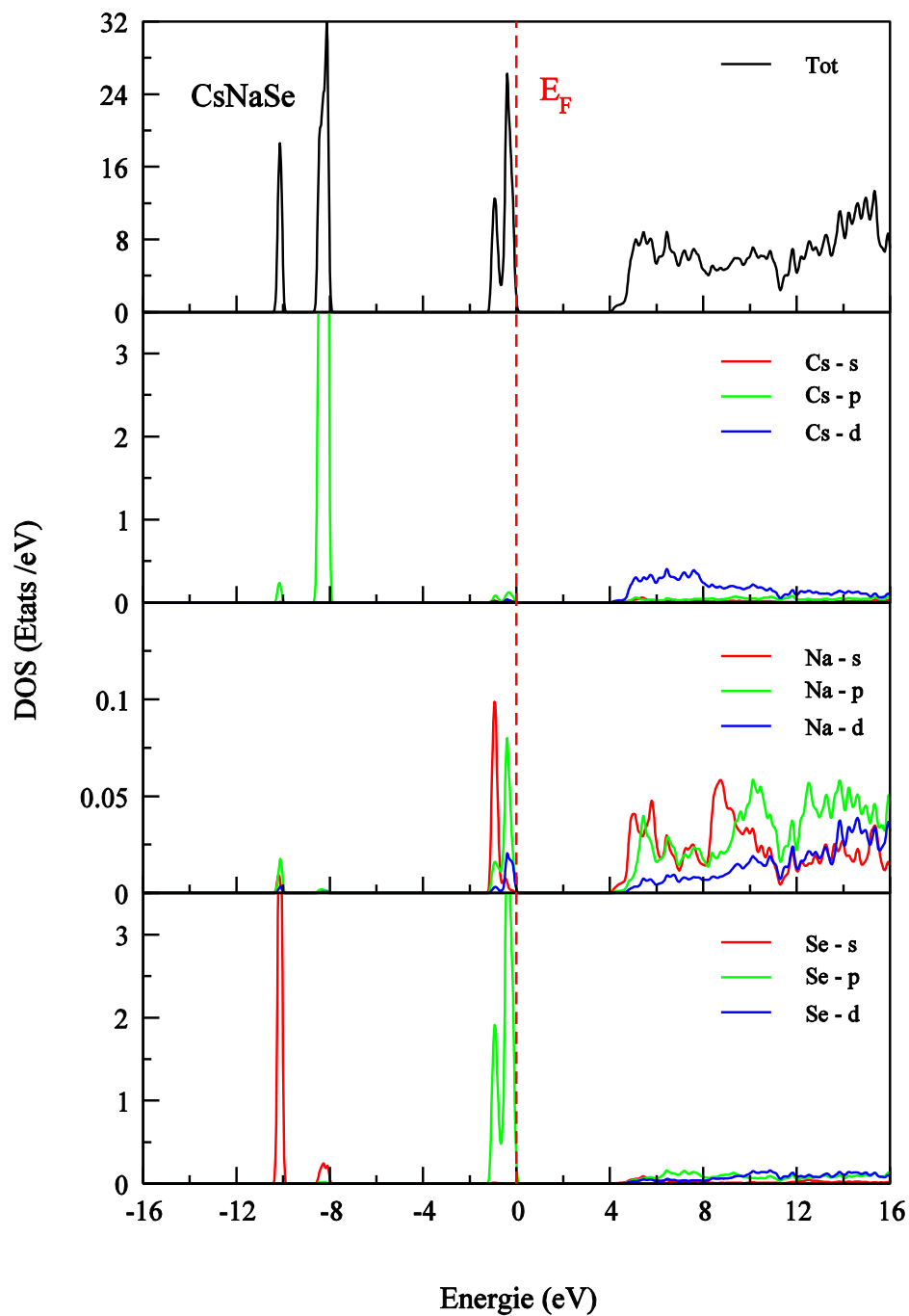


Figure III-12 : Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du composé CsNaSe en utilisant la TB-mBJ.

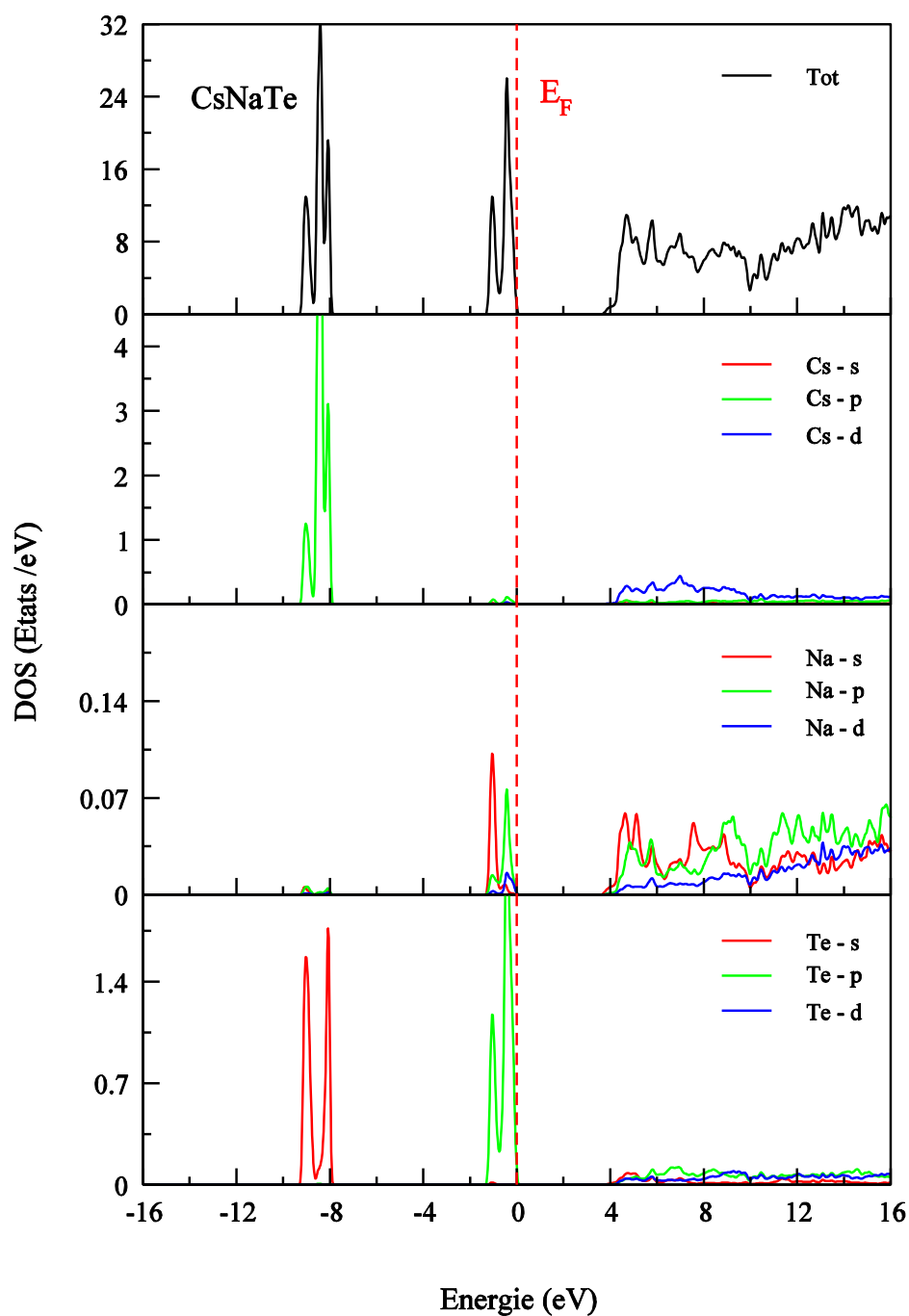


Figure III-13 : Densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) du composé $CsNaTe$ en utilisant la TB-mBJ.

III-5-3 La densité de charge

Afin d'obtenir plus d'informations sur la liaison chimique entre les atomes dans les composés étudiés, nous avons présenté, sur la figure III.14, les distributions de densité de charge le long du plan (100) pour les composés $CsNaX$ ($X=S, Se$ et Te).

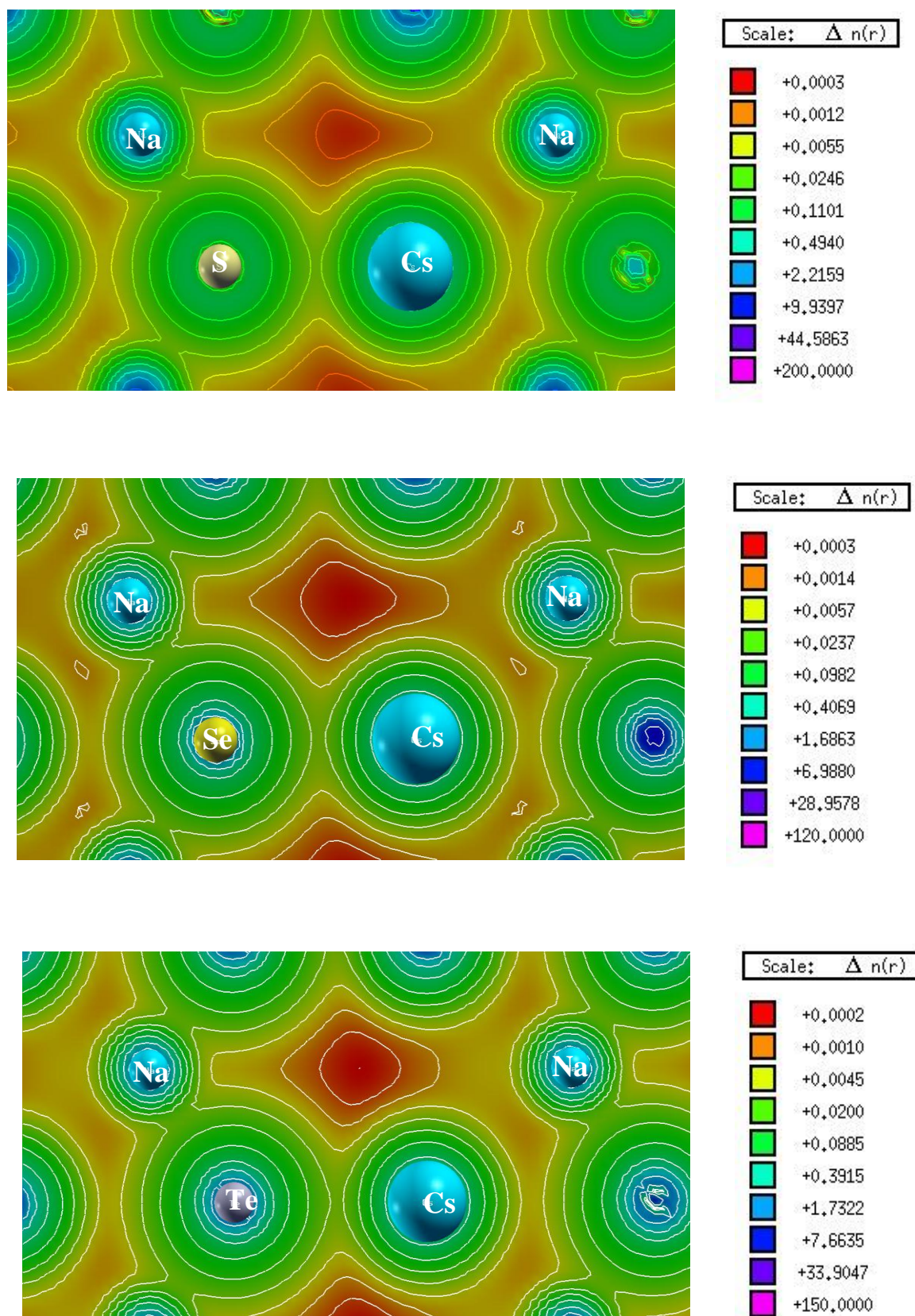


Figure III.14 : Les contours des charges des composés ternaires $CsNaX$ ($X = S, Se$ et Te).

Les constatations suivantes peuvent-être faites :

- Le caractère ionique apparaît clairement dans la région située entre X^- (S^- , Se^- et Te^-) et Na^+ , en raison de la différence d'électronégativité, alors qu'il est visible avec un faible degré entre X^- et Cs^+ en raison du rayon ionique de Cs^+ qui est plus important que celui de Na^+ .
- Par conséquent, la liaison dans les trois composés peut être attribuée au caractère ionique, ce qui est en bon accord avec les résultats de la structure de bandes et du coefficient de Poisson.

III-6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude approfondie sur les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés $CsNaX$ ($X = S, Se$ et Te) en utilisant la méthode (FP-LAPW+LO) avec les approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ afin d'optimiser le potentiel d'échange et de corrélation.

Nous avons calculé les propriétés de l'état fondamental, y compris les paramètres du réseau (a et c), les paramètres internes, les modules de compressibilité et leurs dérivées. Nos résultats obtenus sont en excellent accord avec les mesures expérimentales disponibles.

À notre connaissance, il n'existe aucune donnée ou résultats théoriques disponibles sur les propriétés élastiques et électroniques des composés $CsNaX$ ($X = S, Se$ et Te) dans la littérature. Par conséquent, on considère que nos résultats deviennent la première prédiction de ces propriétés et serviront comme référence pour les travaux à venir.

Les constantes élastiques obtenues des composés étudiés satisfont aux critères de stabilité. Le rapport B/G et le coefficient de Poisson ν estimés classent ces composés en tant que matériaux ductiles, et leur ductilité diminue dans l'ordre suivant : $CsNaS \rightarrow CsNaSe \rightarrow CsNaTe$. La température de Debye (θ_D) montre également la même tendance.

La visualisation tridimensionnelle (3D) de la dépendance directionnelle du module de compressibilité B , module de Young E et le module de cisaillement G a été

présenté pour illustrer le comportement de l'anisotropie mécanique dans les composés CsNaX. Les indices de l'anisotropie évalués et autres qui lui sont liés sont en bon accord avec les constatations relevées à partir de ces représentations tridimensionnelles.

Les propriétés électroniques ont été réalisées en utilisant les approximations WC-GGA, EV-GGA et TB-mBJ. Tous les potentiels utilisés suggèrent que ces matériaux sont des semi-conducteurs avec un gap indirect (Γ -Z). Cependant, la WC-GGA a donné un gap indirect plus petit que les deux autres approximations.

Les valeurs du gap indirect calculées en utilisant TB-mBJ varient de 4.20 eV, 4.00 eV et 3.65 eV pour CsNaS, CsNaSe et CsNaTe, respectivement, qui devraient être plus proches de celles de l'expérimentale. Le gap indirect diminue avec le changement du chalcogène X dans la séquence CsNaX avec X varie de S à Te.

Les distributions de la densité de charge examinées dans les structures CsNaX montrent que la nature de la liaison est de caractère ionique prédominant, ce qui est en accord avec ce qui est déjà conclu à partir du calcul de coefficient de Poisson ν , le rapport G/B et la structure des bandes.

Références

- [01] H. Sabrowsky, U. Schröer, Z. Naturforsch. B. 37 (1982) 818.
- [02] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt-Mertens, Z. Naturforsch. B. 40 (1985) 1759.
- [03] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt, B. Harbrecht, Z. Anorg. Allg. Chem. 546(1987)169.
- [04] R. D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Z. Naturforsch. B. 44 (1989) 1602.
- [05] W. Bronger, C. Bomba, H. Sabrowsky, J. Less Common Met. 156 (1989) 43.
- [06] H. Sabrowsky, K. Hippler, R. D. Hitzbleck, S. Sitta, A. Thimm, P. Vogt, R. Wortmann, Z. Naturforsch. B. 44 (1989) 893.
- [07] R. D. Hitzbleck, P. Vogt, H. Sabrowsky, Z. Naturforsch. B. 44 (1989) 1607.
- [08] K. Hippler, R. D. Hitzbleck, S. Sitta, P. Vogt, R. Wortmann, H. Sabrowsky, Acta Crystallogr. C 46 (1990) 1596.
- [09] H. Sabrowsky, P. Vogt, Z. Anorg. Allg. Chem. 616 (1992) 183.
- [10] H. Sabrowsky, E. Feldbaum-Möller, V. Winter, P. Vogt, Z. Naturforsch. B. 48 (1993) 1837.
- [11] K. Fischer, E. Feldbaum-Möller, P. Vogt, M. Wachhold, V. Winter, H. Sabrowsky, Z. Naturforsch. B. 51 (1996) 1576.
- [12] V. Winter, E. Feldbaum-Möller, K. Fischer, P. Vogt, H. Sabrowsky, Z. Anorg. Allg. Chem. 622 (1996) 1311.
- [13] S. Liebig, H. Billetter, T. Wallraff, S. Busch, S. Müller, U. Ruschewitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 642 (2016) 66.
- [14] 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, 2016.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [17] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [18] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [19] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [20] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Anderson, Phys. Rev. B Condens. Matter 49 (1994) 16223.

- [21] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [22] F. Birch, J. Appl. Phys. 9 (1938) 279.
- [23] T. Seddik, R. Khenata, A. Bouhemadou, D. Rached, D. Varshney, S. Bin-Omran, Comput. Mater. Sci. 61 (2012) 206.
- [24] S. M. Aley-e-Abbas, A. Shaukat, J. Mater. Sci. 46 (2011) 1027.
- [25] S. M. Aley-e-Abbas, N. Sabir, Y. Saeed, , J. Alloy. Comp. 503 (2010) 10.
- [26] A. Shaukat, Y. Saeed, N. Ikram, H. Akbarzadeh, Eur. Phys. J. B 62 (2008) 439.
- [27] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 75 (2007) 115131.
- [28] A. H. Reshak, Morteza Jamal, Int. J. Electrochem. Sci. 8 (2013) 12252.
- [29] M. Born, Proc. Camb. Phil. Soc. 36 (1940) 160.
- [30] X. P. Gao, Y. H. Jiang, R. Zhou, J. Feng, J. Alloy. Comp. 587 (2014) 819.
- [31] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [32] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9 (1929) 49.
- [33] R. Hill, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A 65 (1952) 349.
- [34] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, G. Surucu, Chin. Phys. B 4 (2013) 046202.
- [35] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 415218.
- [36] D. M. Teter, MRS Bull. 23 (1998) 22.
- [37] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, S. Aydin, J. AlloysComp. 546 (2013) 157.
- [38] S. F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [39] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators, in: I.N. Frantsevich (Ed.), NaukovaDumka, Kiev, 1983, p. 60.
- [40] J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Matter. Res. 31 (2001) 1.
- [41] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, Phys. Solid State 51 (2009) 1608.
- [42] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y.O. Ciftci, Chin. Phys. Lett. 25 (2008) 2154.
- [43] L. W. Leibfried, G. Solid State Phys 12 (1961) 275.
- [44] I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, S. Spicklemire, Solids State Physics Simulations: the Consortium for Upper-level Physics Software, Wiley, New York, 1996.
- [45] O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solid. 24 (1963) 909.
- [46] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, 1973.

- [47] V. Tvergaard, J. W. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1988) 157.
- [48] N. Miao, B. Sa, J. Zhou, Z. Sun, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 1559.
- [49] S. I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 055504.
- [50] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Theory of Elasticity, Course of Theoretical Physics*, Pergamon Press, New York, 1980.
- [51] D. Royer, E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids vol. 1*, Tom, Masson, Paris, 1996 (in French).
- [52] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press Inc., New York, 1985, p. 145.
- [53] Y. H. Duan, W. C. Hu, Y. Sun, M. J. Peng, *J. Alloy. Comp.* 614 (2014) 334.
- [54] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [55] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [56] P. Mori-Sánchez, A. Martín Penda's, V. Luaña, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721.
- [57] H. Z. Guedda, T. Ouahrani, A. Morales-Garcia, R. Franco, M.A. Salvado, P. Perterra, J. M. Recio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 8132.

Chapitre IV

Etude des super-réseaux à base de chalcogénures de béryllium BeX ($X=S, Se$ et Te)



IV-1 Introduction

Récemment, grâce au développement des techniques de croissance cristalline, il est devenu possible de produire une nouvelle catégorie des hétérostructures semi-conductrices et des super-réseaux de bonne qualité. Ces nouveaux matériaux qui sont les super-réseaux déformés (SLs) ont fait par la suite l'objet d'une attention accrue. Ils sont potentiellement utilisés dans une large gamme d'applications comme les communications optiques impliquant une commutation, l'amplification et le traitement de signal [1].

Généralement, la structuration de SLs est contrôlée par les contraintes causées par le désaccord de maille entre les deux milieux composant l'hétérostructure. Ces contraintes peuvent provoquer des changements profonds dans les propriétés électroniques et en les contrôlant, on peut obtenir des propriétés physiques exotiques et riches qui sont absentes dans les matériaux parents. Un intérêt technologique très important motivant l'étude des SLs, réside dans leurs uniques propriétés de transport le long de la direction de croissance.

Les hétérostructures à base de composés II-VI ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés optiques et de leurs applications dans de nombreux dispositifs optoélectroniques [2]. Plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été rapportés sur ces matériaux artificiels, tels que ZnTe/CdTe [2], ZnS/ZnSe [3], ZnSe/BeTe [4] et BeTe/CdS [5].

Il est admis que les composés II-VI sont caractérisés par leurs différents degrés de liaison covalente, ionique et métallique. Ceci leur offre une large gamme de propriétés physiques remarquables. Parmi eux, les chalcogénures de béryllium BeS, BeSe et BeTe ont trouvé un intérêt croissant, car ils présentent une liaison covalente [6]. En effet, ils peuvent être considérés comme de «nouveaux matériaux» redécouverts récemment et utilisés pour la réalisation de diodes électroluminescentes dans le domaine vert et bleu. De plus, ces semi-conducteurs sont des candidats pour d'autres applications technologiques à cause de leur dureté.

Expérimentalement, peu d'études ont été réalisées sur ces composés [7-13] probablement à cause de leur nature toxique très élevée et par conséquent seules des études théoriques limitées sont disponibles dans la littérature [14-24].

Les chalcogénures de béryllium BeX ($X = S, Se$ et Te) cristallisent dans la structure cubique de type zinc blende. Le reste du groupe IIA-VI adopte la structure cubique rocksalt ($NaCl$) sauf les deux composés BeO et $MgTe$ qui cristallisent dans la structure hexagonale wurtzite. Il a été montré que les composés BeX ($X = S, Se$ et Te) sont des semi-conducteurs à large gap indirect associé à la transition ($\Gamma-X$). En notant que $BeTe$ est un semi-conducteur de type p avec un petit gap en le comparant avec BeS et $BeSe$, cependant BeS a une dureté très élevée. Le paramètre de maille de $BeSe$ et $BeTe$ sont proches de ceux de $GaAs$ et $ZnSe$ [25]. Les composés BeS , $BeSe$ et $BeTe$ peuvent croître sur divers substrats en utilisant l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [10].

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes $(BeS)_1/(BeSe)_1(001)$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1(001)$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1(001)$ en utilisant les calculs de premier principe.

IV-1-1 Définition d'un super-réseau

Un super-réseau est une structure artificielle obtenue en déposant alternativement des couches minces de deux semi-conducteurs avec deux compositions chimiques différentes A et B sur un substrat suivant l'axe de croissance.

La figure IV-1 montre la construction d'un super-réseau. Les épaisseurs d_A et d_B de deux matériaux sont comprises environ entre dix et trois cents angströms. Expérimentalement, les super-réseaux peuvent être produits en utilisant différentes techniques, on cite l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) (Molecular Beam Epitaxy) et l'épitaxie en phase vapeur (MOCVD) (Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

La réalisation d'un super-réseau est fortement liée aux conditions de croissance qui caractérisent ce type de structure.

- Il faut que les deux matériaux constitutifs possèdent la même structure cristalline, afin d'éviter l'obtention d'une structure amorphe ou dans les meilleurs des cas polycristalline.
- Il faut que les paramètres de maille des matériaux constitutifs soient relativement proches. Dans le cas d'un système réalisé par des couches compatibles, on peut faire varier à volonté leur épaisseur.

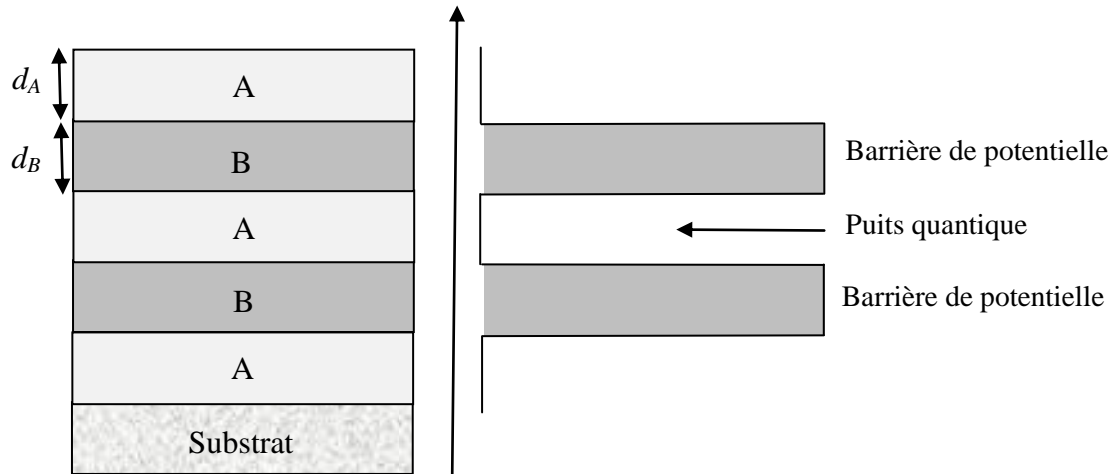


Figure IV-1 : la construction d'un super-réseau.

IV-1-2 Différents types de super-réseaux

Les super-réseaux sont classés en trois catégories différentes, les super-réseaux de type I, de type II et de type III.

Dans le type I, les électrons et les trous sont confinés dans la bande de conduction et la bande de valence de la même couche, respectivement. Ceci est dû aux gaps des matériaux constituant le super-réseau qui sont directs.

Dans le type II, au contraire, le maximum de la bande de valence du même semi-conducteur ne se trouve pas dans la même direction que le minimum de la bande de conduction. Ceci donne une hétérostructure dans laquelle les électrons et les trous ont tendance à ne pas se retrouver dans le même matériau, comme il est illustré sur la figure VI-2.

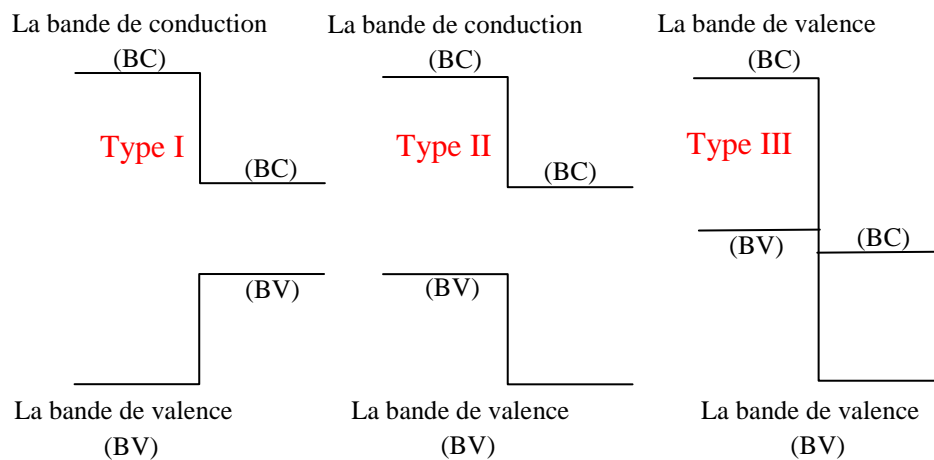


Figure IV-2 : Les différents types de super-réseaux.

Le super-réseau de type III est un cas particulier du type II. Dans lequel il n'y a plus d'écart entre les bandes interdites, le bas de la bande de conduction se trouve en dessous du haut de la bande de valence. Cette situation, appelée aussi configuration semi-métallique

IV-1-3 Le désaccord de maille

Le désaccord de maille appelé souvent « *le désaccord paramétrique* » joue un rôle très important dans le choix des matériaux. Il donne la déviation relative entre les paramètres de maille des deux matériaux formant le super-réseau, tel que :

$$f = \frac{a_1 - a_2}{a_2} \quad (\text{IV.1})$$

a_1 et a_2 sont respectivement les paramètres cristallins des matériaux 1 (comme couche) et 2 (comme substrat) - à ne pas confondre avec le substrat réel.

Généralement, le désaccord de maille induit des contraintes mécaniques. Il existe une épaisseur critique, dépendante de la stœchiométrie des couches, au-delà de laquelle les contraintes deviennent très importantes et provoquent la création de défauts et de dislocations qui peuvent détruire la cristallinité parfaite. De plus, le désaccord de maille entre le substrat et le super-réseau génère pour les mêmes raisons des contraintes mécaniques, qui peut-être atténué en plaçant une couche tampon (Buffer). La structure de cette dernière est très similaire à celle du super-réseau dont la stœchiométrie des couches est choisie pour adapter progressivement le désaccord de maille entre le substrat et le super-réseau et ainsi réduire les contraintes.

IV-1-4 Super-réseau déformé

L'effet du désaccord de maille est négligeable pour les faibles valeurs de f . C'est le cas d'un super-réseau non déformé, autrement on aura un super-réseau déformé. Ce dernier type de système dont le désaccord de maille peut atteindre 7% [26] est réalisable avec les nouvelles méthodes de synthèse des matériaux.

Pour un super-réseau déformé et en-dessous de l'épaisseur critique le désaccord de maille est complètement accommodé par une déformation de réseau.

Le paramètre du réseau parallèle à l'interface a_{\parallel} , s'ajuste de telle sorte qu'un accord parfait entre les deux matériaux est obtenu. Par conséquent, le paramètre perpendiculaire à l'interface a_{\perp} (selon la direction de croissance) change par l'effet de Poisson.

Selon la théorie macroscopique d'élasticité (MET) [27-28] les déformations dans les couches des super-réseaux peuvent être déterminées en minimisant l'énergie élastique macroscopique sous la contrainte de la conservation de la même valeur pour a_{\parallel} à travers toute la structure.

Dans cette théorie les paramètres a_{\parallel} et a_{\perp} sont donnés par :

$$a_{\parallel} = \frac{a_1 h_1 G_1 + a_2 h_2 G_2}{h_1 G_1 + h_2 G_2} \quad (\text{IV. 2})$$

$$a_{\perp i} = a_i \left[1 - D_i^{hkl} \left(\frac{a_{\parallel}}{a_i} - 1 \right) \right] \quad (\text{IV. 3})$$

où

i désigne le matériau (1 ou 2).

a_i est le paramètre de maille de chaque matériau.

h_i est l'épaisseur de la couche.

G_i est le module de cisaillement, qui est donné par l'expression:

$$G_i = 2(C_{11}^i + 2C_{12}^i)(1 - D_i^{hkl}/2) \quad (\text{IV. 4})$$

D_i^{hkl} est une constante calculée à l'aide des constantes élastiques. Selon les directions (001), (110) et (111), D_i^{hkl} est donnée par les relations suivantes :

$$D^{001} = 2(C_{12}/C_{11}) \quad (\text{IV. 5a})$$

$$D^{110} = (C_{11} + 3C_{12} - 2C_{44})/(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \quad (\text{IV. 5b})$$

$$D^{111} = 2(C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44})/(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) \quad (\text{IV. 5c})$$

IV-2 Méthode et détail de calcul

Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) [29]. Actuellement, elle est considérée comme la méthode la plus précise pour déterminer les propriétés structurales et électroniques de l'état fondamen-

tal des solides. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentée linéarisée à tous électrons plus les orbitales locales (FP-LAPW+IO) [30] implémentée dans le code WIEN2K [31]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité à l'aide de l'approximation de la densité locale (LDA) [29, 32].

Dans cette méthode, l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) non chevauchées séparées par une région interstitielle. Les fonctions de base sont étendues en fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur de la sphère muffin-tin et de série de Fourier dans la région interstitielle. On a traité les états: Be ($2s^2$), S ($3s^23p^4$), Se ($3d^{10}4s^24p^4$) et Te ($4d^{10}5s^25p^4$) comme étant des états de valence. Le rayon de la sphère MT est choisi pour être 1.6, 2.0, 2.1 et 2.3 Bohr pour Be, S, Se et Te, respectivement.

Les fonctions de base sont étendues jusqu'à $R_{mt} K_{max} = 8$, (où R_{mt} est le plus petit des rayons sphériques MT et K_{max} est le plus grand vecteur de réseau réciproque utilisé dans l'expansion des ondes planes). Les représentations du potentiel et de la densité de charge à l'intérieur des sphères MT sont développées en utilisant $L_{max} = 10$.

Nous avons employé l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrées par la fonction de Perdew et Wang [33] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Pour l'intégration dans la zone de Brillouin, une maille de $5 \times 4 \times 4$ points-k est utilisée pour tous les calculs. Les calculs auto-cohérents ont été considérés être convergents lorsque l'énergie totale est stable à 0.1 mRy.

IV-3 Résultats et Discussion

IV-3-1 Etude des propriétés structurales

Le super-réseau $(BeS)_n/(BeSe)_n$ est une séquence d'un empilement de couches alternées de BeS et BeSe selon une direction de croissance spécifiée. Cette procédure a été considérée pour les super-réseaux $(BeSe)_n/(BeTe)_n$ et $(BeS)_n/(BeTe)_n$. Dans ces deux derniers systèmes, BeTe est placé au-dessus des deux autres chalcogénures de béryllium (BeSe et BeS).

Expérimentalement, les constantes de réseau de BeS, BeSe et BeTe sont 4.870\AA , 5.137\AA et 5.617\AA [9, 11] respectivement, le désaccord de maille est de l'ordre de 5.48%, 9.34% et 15.33% dans BeS-BeSe, BeSe-BeTe et BeS-BeTe, respectivement. Le mode de croissance qui a été considéré dans nos calculs est la croissance libre.

En choisissant (001) comme une direction de croissance, les trois super-réseaux sont traités dans une cellule unitaire de type tétragonale. Les détails de cette dernière ont été discutés dans la réf. [34]. La figure IV-3 montre la cellule unitaire du super-réseau $(BeS)_1/(BeSe)_1$ orientée dans la direction de croissance (001).

Les vecteurs unitaires de cette structure tétragonale sont donnés par les relations suivantes :

$$a_1 = (a_{\parallel}/2)(1, 1, 0) \quad (IV.6a)$$

$$a_2 = (a_{\parallel}/2)(-1, 1, 0) \quad (IV.6b)$$

$$a_3 = c(0, 0, 1) \quad (IV.6c)$$

$$c = \frac{n}{2}(a_{\perp}^{BeS} + a_{\perp}^{BeSe}) \quad (IV.6d)$$

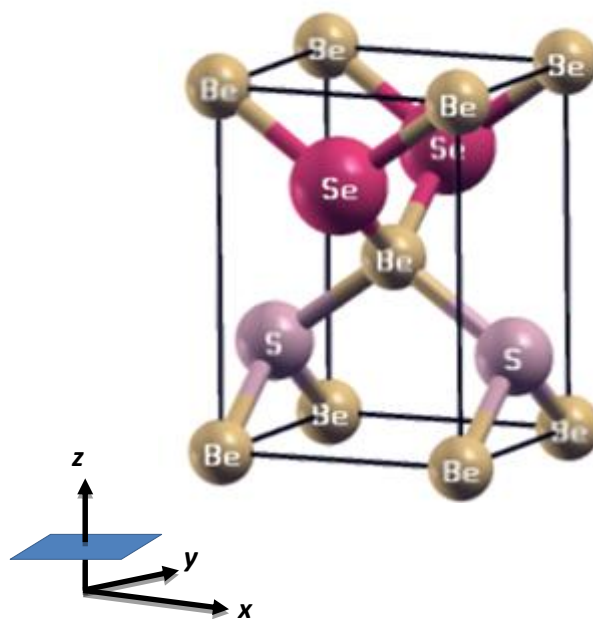


Figure IV-3 : La structure tétragonale du super-réseau $(BeS)_1/(BeSe)_1$.

Afin de calculer les propriétés de l'état fondamental en utilisant l'approche de minimisation de l'énergie totale, nous avons calculé les paramètres de réseau des systèmes considérés par la théorie macroscopique d'élasticité (MET) [27-28] et nous les avons utilisés comme des valeurs de départ. L'optimisation de la géométrie a été réalisée en calculant l'énergie totale pour différentes valeurs du rapport c/a autour de la valeur estimée. La valeur de ce rapport a été fixée en calculant le volume d'équilibre. Les résultats obtenus de la variation de l'énergie totale en fonction du volume est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [35]. On note aussi que les positions des atomes sont relaxées en minimisant l'énergie totale et les forces agissant sur chaque atome du système. L'équation d'état de Murnaghan [35] est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV. 7})$$

où B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compressibilité B est déterminé par l'équation:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV. 8})$$

Nos résultats obtenus par la méthode FP-LAPW+LO et avec l'approximation LDA sont récapitulés dans le tableau IV-1. Ils sont comparés aux valeurs théoriques obtenues par MET qui ont été calculées en utilisant les paramètres de réseau et les constantes élastiques des matériaux constituants (BeS, BeSe et BeTe) tirés de notre précédente étude [24].

D'après les résultats représentés dans le tableau IV-1, on constate qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour les trois systèmes.

Le paramètre cristallin a calculé est légèrement supérieur aux résultats par MET et l'écart est d'environ +0.37% pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, +0.96% pour $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et +2.36% pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$. En ce qui concerne le calcul du paramètre cristallin c , il est légèrement inférieur aux valeurs par MET et les écarts sont d'environ -0.44%, -1.00% et -2.67% pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$, respectivement.

Système	Paramètre	Ce travail	Calcul théorique par MET
$(BeS)_1/(BeSe)_1$	a	3.499	3.486
	c	4.933	4.955
	B	91.584	
	B'	3.624	
$(BeSe)_1/(BeTe)_1$	a	3.775	3.739
	c	5.307	5.361
	B	72.529	
	B'	3.643	
$(BeS)_1/(BeTe)_1$	a	3.687	3.602
	c	5.135	5.276
	B	78.861	
	B'	3.625	

Tableau IV-1 : Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau $a(\text{Å}), c(\text{Å})$, module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivée B' calculés par la LDA et comparés avec les calculs théoriques par MET.

En faisant la comparaison avec $(BeS)_1/(BeSe)_1$, on peut remarquer que le module de compressibilité B est beaucoup plus petit pour $(BeS)_1/(BeTe)_1$ et encore plus petit pour $(BeSe)_1/(BeTe)_1$. Ceci est cohérent avec le fait que le super-réseau $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ possède des paramètres des réseaux les plus élevés.

IV-3-2 Etude des propriétés électroniques

a) La structure de bandes

Il est important de se rappeler que l'étude de la structure de bandes des composés binaires BeS , $BeSe$ et $BeTe$, a montré que les hautes bandes de valence proviennent des états de valence p du chalcogène et le maximum de ces bandes se trouve au point Γ . Tandis que les bandes de conduction proviennent des états $2s$ du béryllium avec un minimum situé au point X [24]. Par conséquent, la question qui se pose alors : quel est le minimum qui correspond à l'état le plus bas et quel est le maximum correspondant à l'état le plus élevé lorsqu'un super-réseau est formé? Pour

répondre à cette question, les structures de bandes des super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$ ont été calculées le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure tétragonale.

La figure IV-4 montre les structures de bandes des super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$ en utilisant la LDA. Nous avons relevé les constatations suivantes :

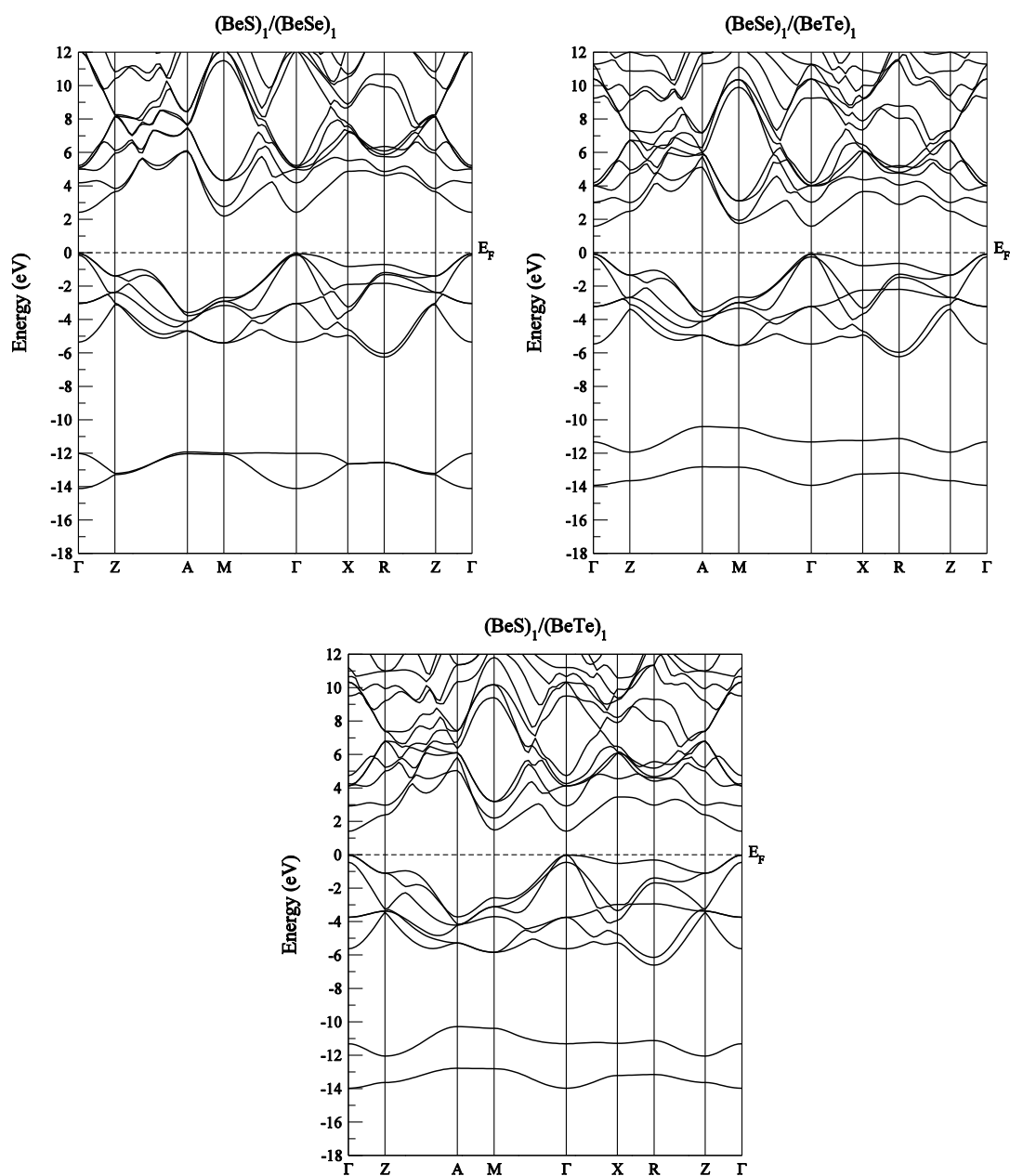


Figure IV-4 : Structures de bandes des super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

1. Les profils des structures de bandes calculées en utilisant l'approximation LDA pour les super-réseaux étudiés sont très similaires. Les différences se trouvent dans les valeurs du gap.
2. Le maximum de la bande de valence (VBM) se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction (CBM) se trouve au point M , ce qui indique que le super-réseau $(BeS)_1/(BeSe)_1$ est un semi-conducteur à gap indirect ($\Gamma - M$).
3. Pour les deux super-réseaux $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$ le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au Γ point, prédisant que ces deux systèmes sont des semi-conducteurs à gap direct ($\Gamma - \Gamma$).

Le tableau VI-2 résume les résultats du gap d'énergie et de la largeur de bande de valence (VBW) pour les trois super-réseaux étudiés obtenus par le formalisme de la DFT. Il est à noter que la DFT décrit bien les propriétés de l'état fondamental, mais les valeurs propres de Kohn-Sham [32] sont connues pour leur sous-estimation des valeurs du gap d'énergie dans les semi-conducteurs et, par conséquent, on s'attend à trouver des valeurs du gap d'énergie élevées.

Nous notons que la valeur du gap du super-réseau $(BeS)_1/(BeTe)_1$ est plus petite par rapport à celle obtenue pour $(BeSe)_1/(BeTe)_1$. Elle vaut 1.43 eV et 1.66 eV pour $(BeS)_1/(BeTe)_1$ $(BeSe)_1/(BeTe)_1$, respectivement.

Système	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-M$	$\Gamma-X$	VBM
$(BeS)_1/(BeSe)_1$	2.47	2.24	4.93	14.06
$(BeSe)_1/(BeTe)_1$	1.66	1.82	3.74	13.84
$(BeS)_1/(BeTe)_1$	1.43	1.50	3.48	13.95

Tableau IV-2 : Valeurs des gaps d'énergie et la largeur de la bande de valence (VBW) (en eV) calculées par la LDA pour les super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

En ce qui concerne la largeur de la bande de valence, les valeurs obtenues sont 14.06 eV, 13.84 eV et 13.95 eV pour $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$, respectivement. Ceci indique que la largeur de la bande de valence est maximale pour $(BeS)_1/(BeSe)_1$, et montre que la fonction d'onde est plus localisée

pour $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ plutôt que pour $(BeS)_1/(BeTe)_1$. Cela est conforme avec la tendance habituelle dans laquelle lorsque les états de la bande de valence deviennent plus localisés, le matériau devient moins covalent et plus ionique.

b) La densité d'états

Les densités des états totales et partielles pour $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$ sont représentées sur les figures IV-5, IV-6 et IV-7, respectivement. On peut remarquer que pour le super-réseau $(BeS)_1/(BeSe)_1$, les densités d'états sont divisées en trois groupes de bandes séparées par des gaps. Cependant pour $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$, il existe quatre groupes de bandes.

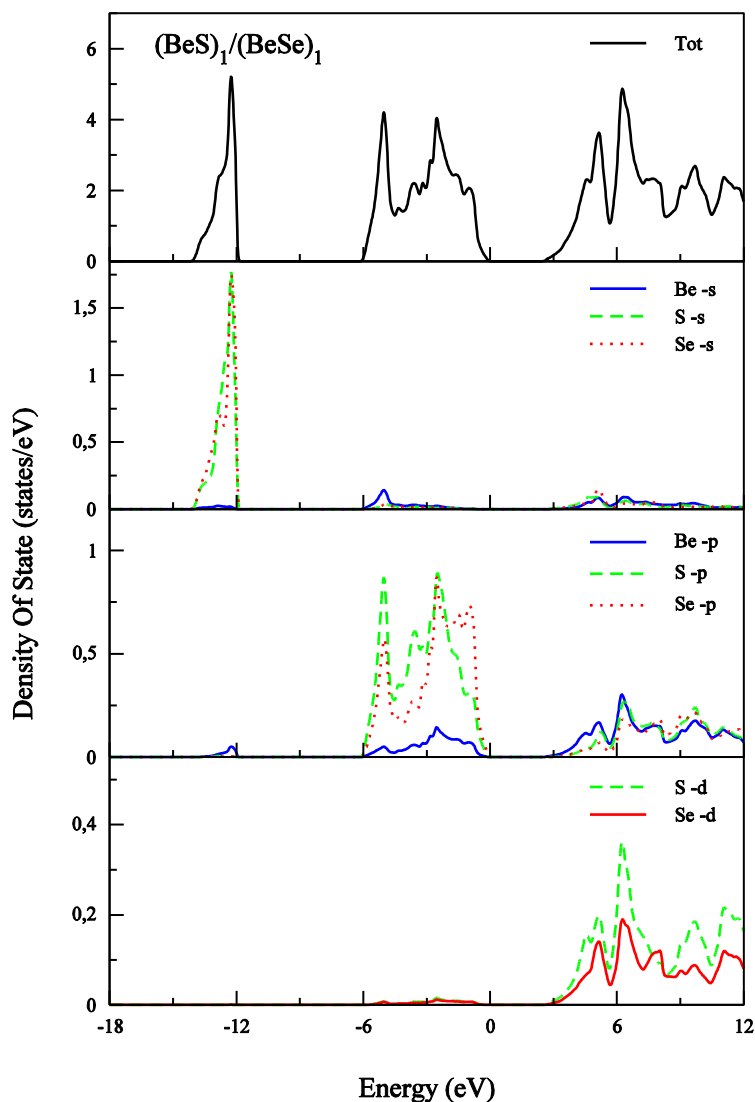


Figure IV-5 : Densités d'états totale et partielles (DOS) du super-réseau $(BeS)_1/(BeSe)_1$.

Dans le cas du $(BeS)_1/(BeSe)_1$, à partir des énergies les plus faibles, le premier groupe de bandes provient principalement des états s du chalcogène et localisé dans l'intervalle d'énergie d'environ -14.16 à -11.85 eV.

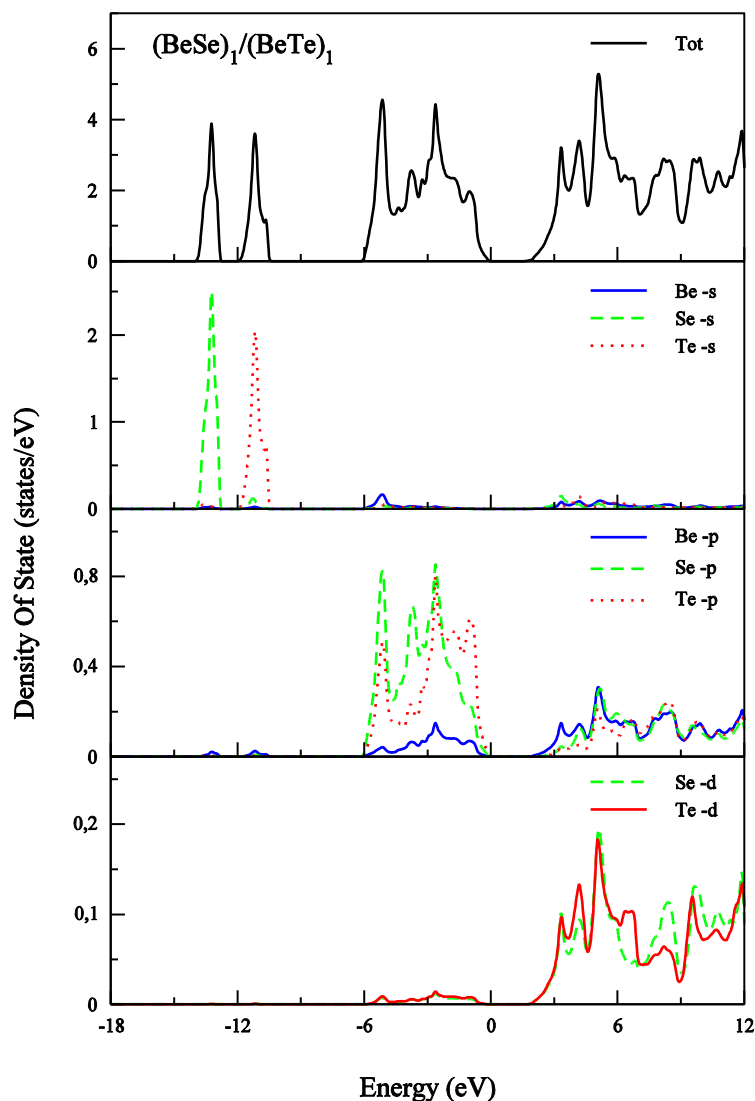


Figure IV-6 : Densités d'états totale et partielles (DOS) du super-réseau $(BeSe)_1/(BeTe)_1$.

Dans le cas de $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$, les deux premiers pics correspondent aux deux groupes de bandes d'énergie inférieures. Ils sont dominés principalement par les états s des chalcogènes. On peut noter que pour $(BeSe)_1/(BeTe)_1$, les états $s(Se)$ et $s(Te)$ sont centrés autour de -13.22 et -11.18 eV, respectivement. De même pour $(BeS)_1/(BeTe)_1$, les deux pics $s(S)$ et $s(Te)$ sont situés respectivement à -13.20 et -11.20 eV.

Le groupe de bandes situé juste au-dessous du niveau de Fermi E_F pour chaque super-réseau est formé essentiellement par les états p du chalcogène avec une petite contribution des états p du béryllium.

Les bandes de conduction sont caractérisées par des états p et d du chalcogène avec une petite contribution des états s et p de l'atome de béryllium.

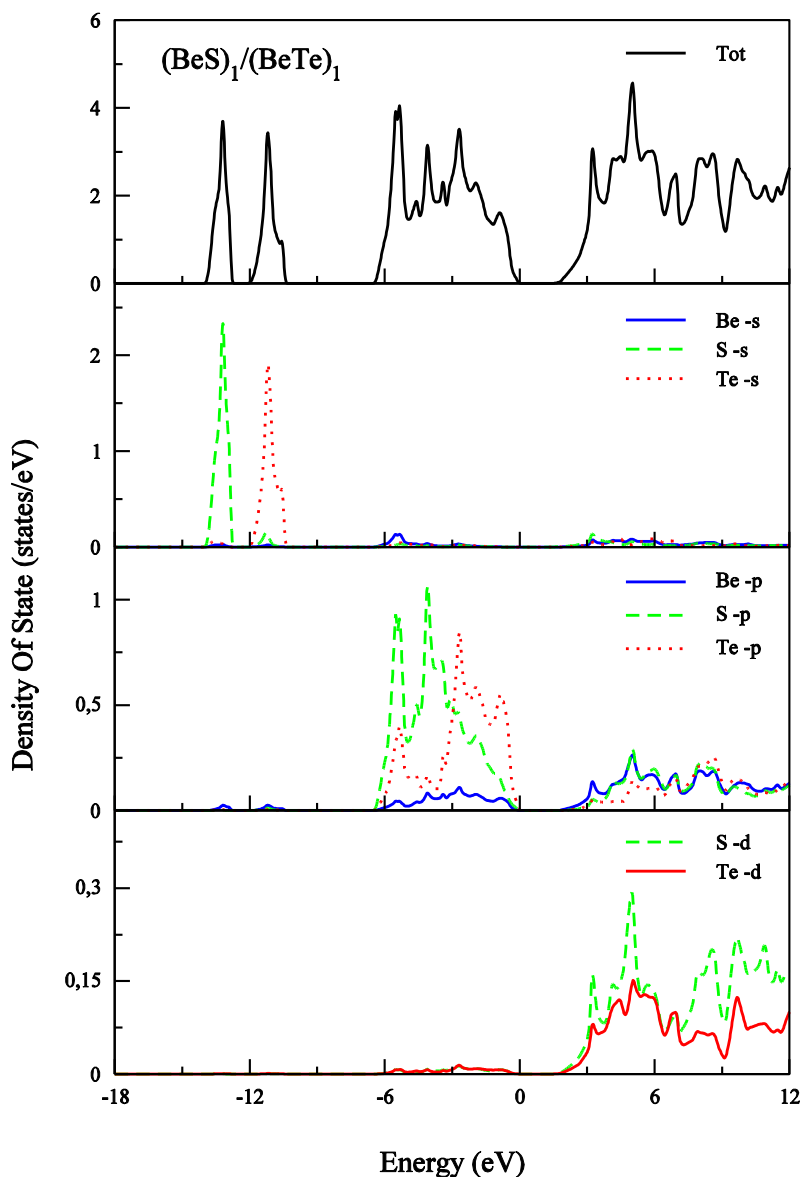


Figure IV-7 : Densités d'états totale et partielles (DOS) du super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.

c) L'effet de la pression sur la structure de bandes

Il est admis que lorsque le matériau est soumis à une pression hydrostatique, les propriétés électroniques changent d'une manière significative. La pression produit une modification sur le volume de la maille élémentaire et par conséquent les bandes d'énergie peuvent être décalées.

La pression hydrostatique provoque une variation des gaps dans les différentes directions. En plus des écarts énergétiques relevés sur les gaps, on peut même dans certains cas changer la nature du gap de direct à indirect et vice-versa.

Nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques des super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$ en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA).

Nous avons représenté sur les figures IV-8, IV-9 et IV-10 les structures de bandes aux pressions 21 GPa, 26.5 GPa et 31 GPa pour les super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$, respectivement.

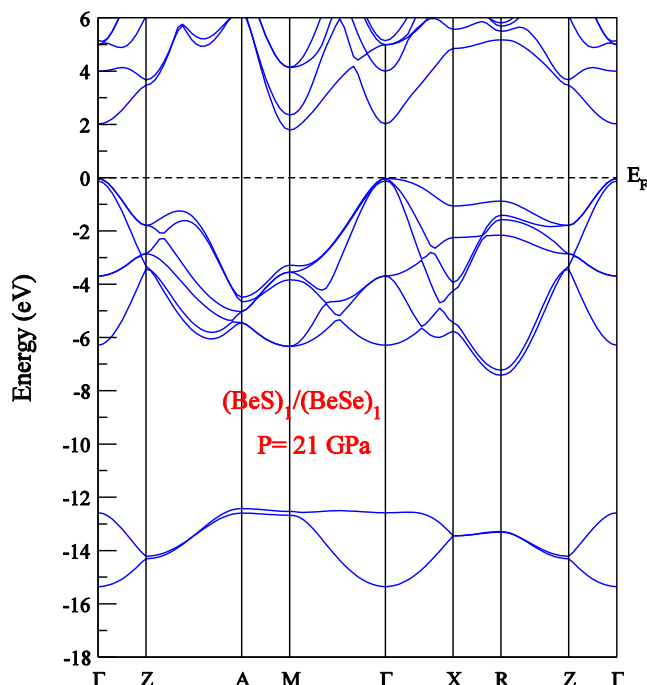


Figure IV-8 : La structure de bandes du super-réseau $(BeS)_1/(BeSe)_1$ sous la pression hydrostatique.

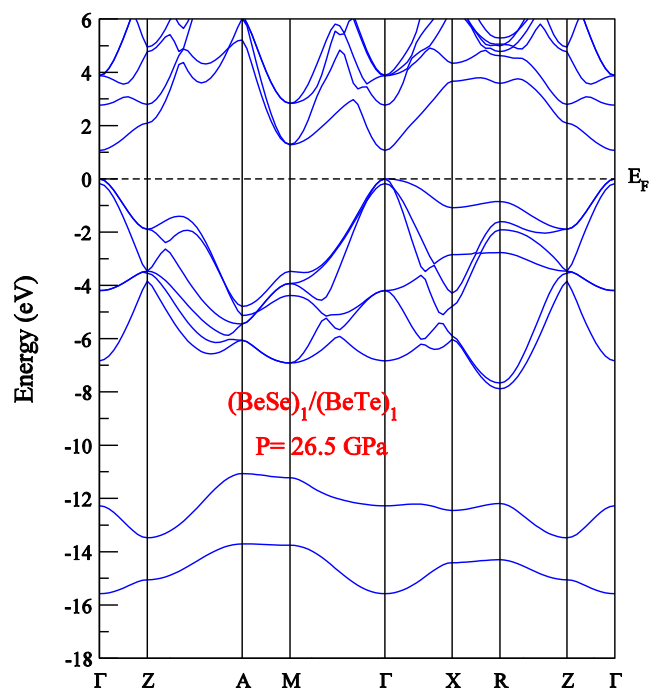


Figure IV-9 : La structure de bandes du super-réseau $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ sous la pression hydrostatique.

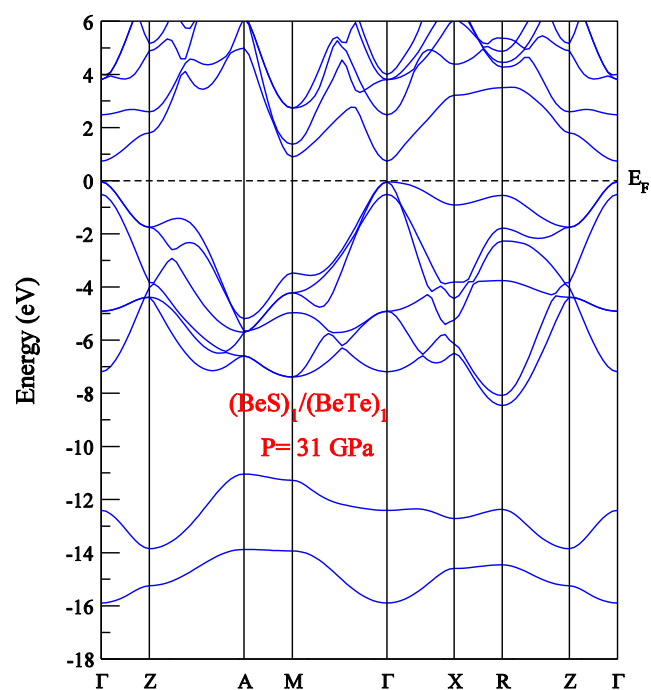


Figure IV-10 : La structure de bandes du super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$ sous la pression hydrostatique.

Nous avons observé clairement que le minimum de la bande de valence la plus basse est situé au point Γ . Ce dernier est décalé vers le bas sous pression. Ceci entraîne un

agrandissement de la VBW.

La variation de la VBW en fonction de la pression hydrostatique pour les trois super-réseaux est représentée sur la figure. IV-11.

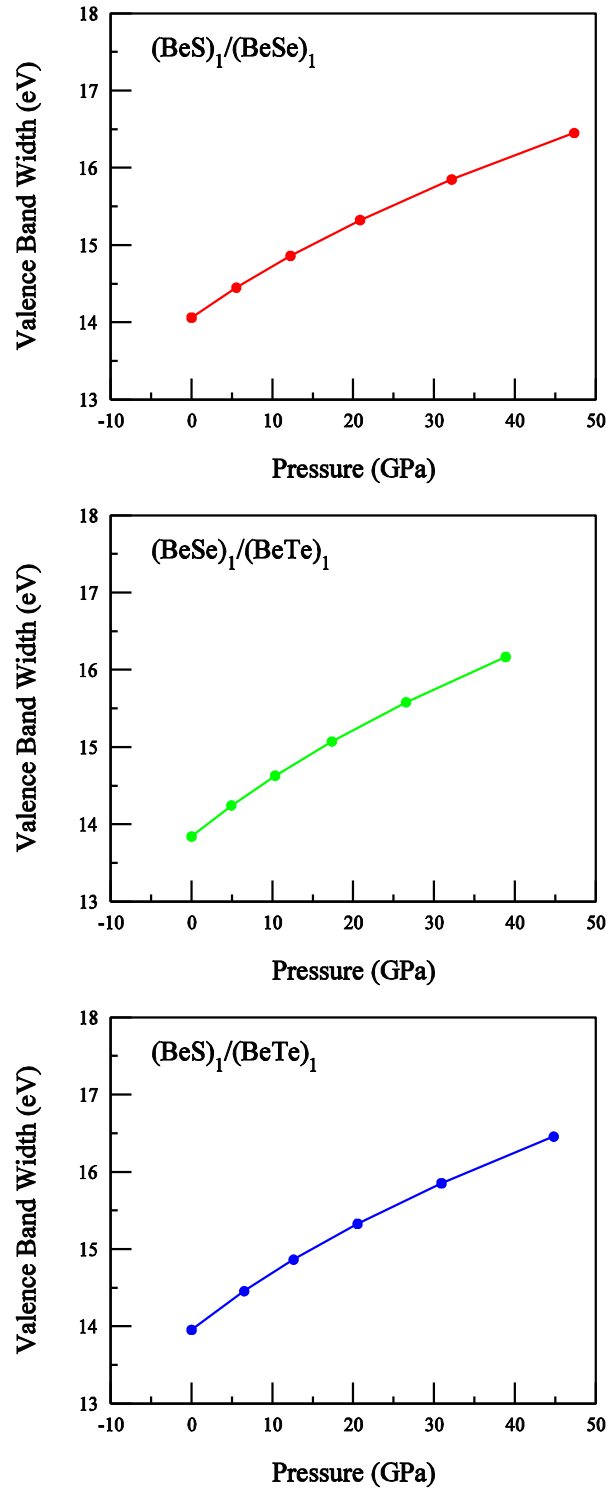


Figure IV-11 : La variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la pression hydrostatique des super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

Nos résultats montrent que la VBW augmente de 14.06 eV à 16.45 eV en augmentant la pression de 0 à 47.5 GPa pour $(BeS)_1/(BeSe)_1$, de 13.84 eV à 16.17 eV en changeant la pression de 0 à 39 GPa pour $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et de 13.95 eV à 16.46 eV en variant la pression de 0 à 45 GPa pour $(BeS)_1/(BeTe)_1$. En général, la VBW devient plus grande et le semi-conducteur devient moins ionique. Cet effet résulte de l'hybridation accompagnant le changement de liaison de l'ionique vers la liaison covalente.

L'étude de l'effet de la pression sur les valeurs des gaps d'énergie pour les super-réseaux étudiés est effectuée. Des différents gaps directs et indirects ont été calculés pour différentes valeurs de la pression.

La figure IV-12-a, b et c montre la variation des gaps directs et indirects en fonction de la pression des super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$ en utilisant l'approximation LDA. Les résultats obtenus sont ajustés à l'aide de la fonction quadratique de type :

$$E_g(p) = E_g + a^\alpha p + b^\alpha p^2 \quad (IV.9)$$

ou $E_g(p)$ et E_g sont respectivement les gaps d'énergie sous pression p et sous pression $p = 0$. a et b sont appelés la première dérivée et la deuxième dérivée par rapport à la pression, respectivement. Ces coefficients sont donnés par : $a = dE_g/dp$ en (eV/GPa) et $b = d^2E_g/dp^2$ en (eV/GPa²), α indique la transition du gap.

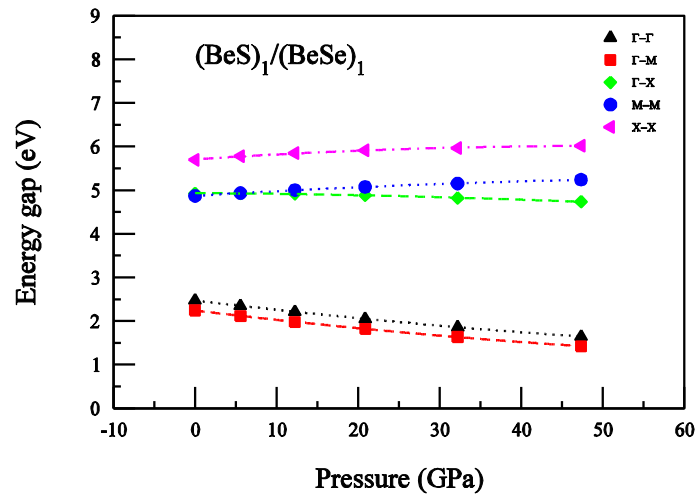


Figure IV-12-a : La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression du super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$.

On peut voir clairement sur cette figure qu'à pression nulle, $(BeS)_1/(BeSe)_1$ est un semi-conducteur à gap direct ($\Gamma - \Gamma$) alors que $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$ sont des semi-conducteurs à gap indirect ($\Gamma - M$). Nos résultats montrent aussi que sous la pression, les bandes interdites suivent le même comportement pour les trois systèmes.

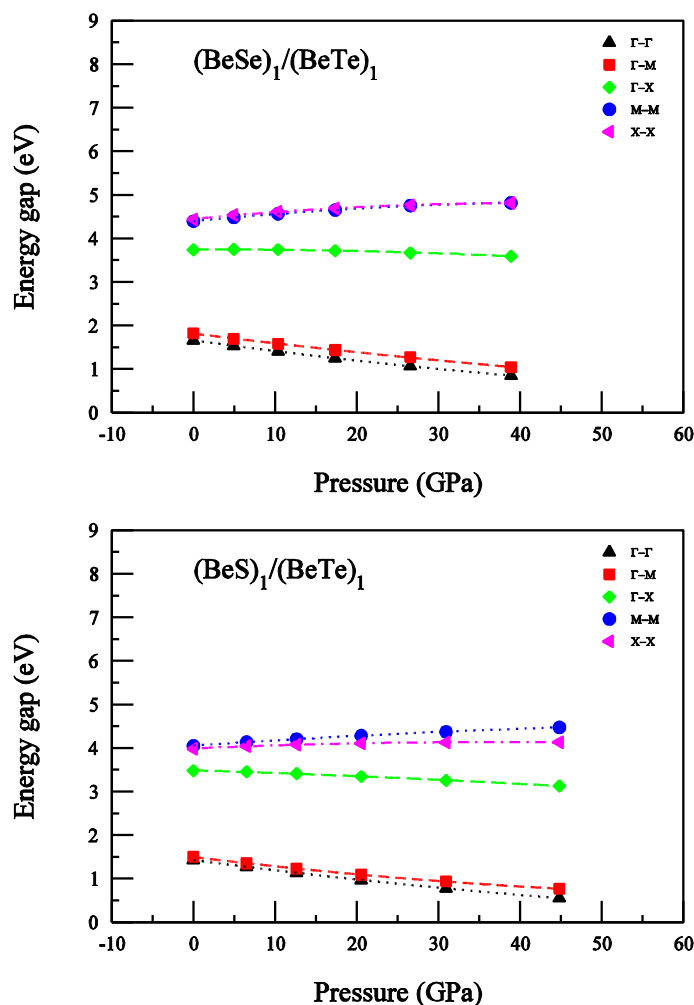


Figure IV-12 b et c : La variation des gaps énergétiques en fonction de la pression des super-réseaux $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

Les valeurs obtenues de a et b pour chaque super-réseau sont reportées dans le tableau IV-3.

Les gaps directs et indirects ($\Gamma - \Gamma$), ($\Gamma - M$) et ($\Gamma - X$) diminuent avec l'augmentation de la pression pour les trois super-réseaux. On constate aussi que les gaps directs ($M - M$) et ($X - X$) augmentent avec la croissance de la pression.

Système		$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - M$	$\Gamma - X$
$(BeS)_1/(BeSe)_1$	a	-22.4367	-22.5675	-01.2443
	b	10.5390	11.2433	-06.37889
$(BeSe)_1/(BeTe)_1$	a	-25.8581	-23.1409	0.0839
	b	13.0071	-08.8830	-12.4830
$(BeS)_1/(BeTe)_1$	a	-24.4695	-22.6351	-05.7081
	b	11.2157	14.3476	-05.1761

Tableau IV-3 : Valeurs des coefficients linéaires et quadratiques des pressions a et b , respectivement calculées par la LDA pour les super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

Le coefficient a pour les transitions $(\Gamma - \Gamma)$ et $(\Gamma - M)$ sont négatifs, tandis que pour la transition $(\Gamma - X)$, il est positif sauf pour les super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$. En notant que $a^{\Gamma-\Gamma}$ et $a^{\Gamma-M}$ augmentent dans la séquence : $(BeSe)_1/(BeTe)_1$; $(BeS)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeSe)_1$.

IV-3-3 Etude des propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux solides peuvent être décrites à travers la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$. Elle traduit la réponse du milieu matériel sous l'action d'un champ électrique. La constante diélectrique dépend de l'assemblage des atomes dans le matériau. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (IV. 10)$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, respectivement.

Dans la limite de l'optique linéaire et dans la région du visible à l'ultraviolet, la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ représente l'absorption du cristal. Elle est calculée à partir des éléments de la matrice du moment dipolaire entre les états occupés et les états inoccupés. Sa formule est donnée par l'équation suivante [36] :

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int \langle f | P_\alpha | i \rangle r \langle i | P_\beta | f \rangle W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{IV. 11})$$

$\langle f | P_\alpha | i \rangle$ et $\langle i | P_\beta | f \rangle$ représentent les éléments de la matrice dipolaire.

i et f caractérisent les états initiaux et finaux, respectivement.

$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2P}{\pi} \int \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')_{\alpha\beta}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV. 12})$$

P est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

La connaissance de la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres constantes optiques. Les spectres optiques calculés dépendent fortement du nombre de points k . Dans ce calcul, nous avons utilisé une maille dense de $(14 \times 14 \times 10)$ points- k .

Il est important de mentionner que les transitions contribuant à la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ proviennent principalement des transitions intra-bandes et inter-bandes. Les contributions des transitions intra-bandes sont importantes pour les matériaux qui présentent un caractère métallique.

Les transitions inter-bandes peuvent être divisées en transitions directes et indirectes. Les transitions directes jouent un rôle important dans le processus de la réponse optique, alors que les transitions indirectes ont une faible contribution, du fait de l'implication de la diffusion des phonons. Par conséquent, les transitions intra-bandes et les transitions inter-bandes indirectes sont négligées dans nos calculs.

Due à la symétrie qui se trouve dans la structure tétragonale, la fonction diélectrique a deux composantes non nulles. Ces composantes correspondent à la direction du champ électrique appliqué.

La première composante c'est $\varepsilon^{xx}(\omega)$ ou $\varepsilon^{yy}(\omega)$ car ($\varepsilon^{xx} = \varepsilon^{yy}$) est associée au champ électrique perpendiculaire à l'axe z , qui est l'axe de croissance. La deuxième composante c'est $\varepsilon^{zz}(\omega)$ qui correspond au champ électrique parallèle à l'axe z .

a) L'étude de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour chaque super-réseau étudié est calculée en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) pour des énergies de photons entre 0 et 10 eV. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-13, où nous avons illustré les deux composantes indépendantes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_2^{zz}(\omega)$.

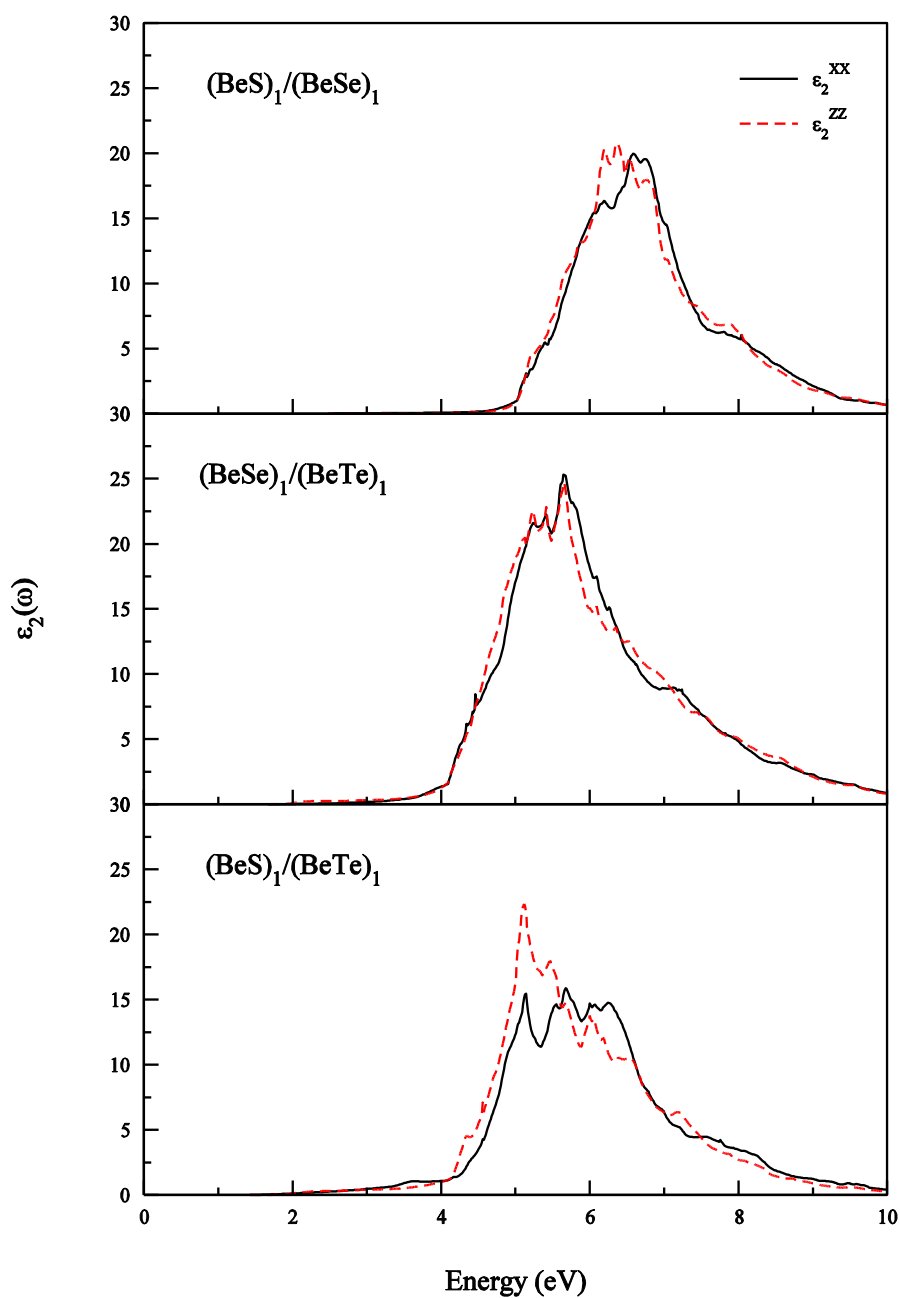


Figure IV-13 : La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour les super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

Nous avons relevé deux constatations principales :

- Il y a un comportement de l'anisotropie entre $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ pour chaque super-réseau.
- Généralement, les composants $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ obtenues pour les trois super-réseaux présentent une similarité sauf les amplitudes des pics qui se diffèrent considérablement d'un super-réseau à l'autre. La similarité générale de $\varepsilon_2(\omega)$ dans ces matériaux artificiels réside dans la similitude des profils de leurs structures de bandes.

Pour mieux analyser les spectres obtenus et déterminer l'origine des différents pics et structures, chaque spectre est décomposé en sa contribution de chaque paire individuelle, c'est-à-dire la contribution de chaque paire de bandes, valence v_i et de conduction c_j ($v_i - c_j$) (voir figures. 14–16). Puis, nous traçons la structure de la bande de transition, c'est-à-dire l'énergie de transition $E(k) = E_{c_j}(k) - E_{v_i}(k)$ le long des lignes de haute symétrie (non représentées ici).

Le comptage des bandes se fait à partir de la plus haute bande de valence vers la plus basse bande de conduction. C'est la technique qui a été utilisée pour analyser les spectres des composés binaires [37, 38], des ternaires [39–41] et des super-réseaux [42]. Elle permet la connaissance des bandes qui contribuent fortement aux pics ainsi que leur direction dans la zone de Brillouin.

➤ **Le super-réseau (BeS)₁/(BeSe)₁**

La décomposition de $\varepsilon_2(\omega)$ en contribution partielle de chaque paire de bandes est représentée sur la figure IV-14. L'absorption est observée à 2.47 eV, associée aux transitions directes $v_{1,2} \rightarrow c_1$ au centre de la zone de Brillouin.

Le groupe de structures identifiées dans l'intervalle d'énergie 5–6 eV en $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$, est du principalement à la transition $v_{1,2} \rightarrow c_{2,3}$. Cependant, et dans le même l'intervalle d'énergie, deux structures apparaissent sur $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$. Lorsque l'énergie varie entre 6 eV et 7 eV, on observe une différence importante entre $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$. $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ augmente rapidement puis il devient plus petit que $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$. Le pic principal dans $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ est situé à 6.58 eV, il est dû aux transitions $v_1 \rightarrow c_2$ et $v_3 \rightarrow c_1$ dans la direction Z-A-M- Γ -X-R et $v_2 \rightarrow c_1$ dans les directions Z-A-M et Γ -X-R. Pour $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$,

le pic principal est situé à 6.35 eV, il est dû à la transition $v_1 \rightarrow c_1$ dans la direction Z-A-M.

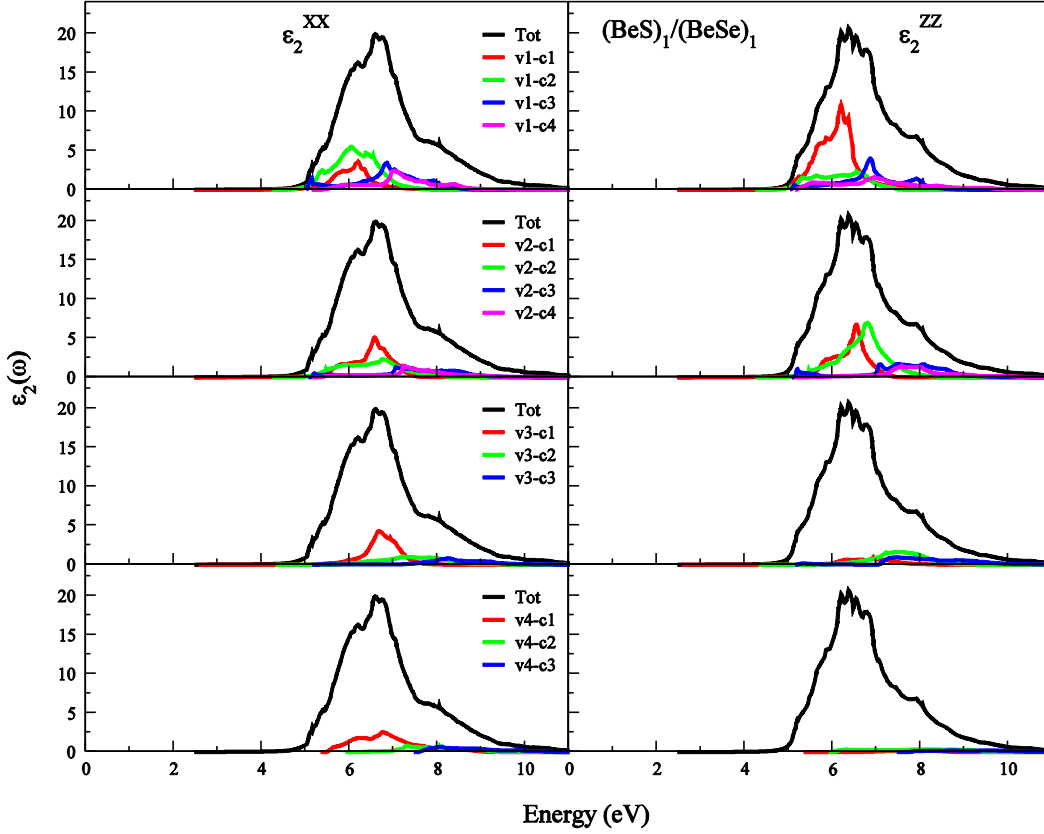


Figure IV-14 : Décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution bande à bande pour $(BeS)_1/(BeSe)_1$.

Les positions des pics associés aux composantes des spectres optiques $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ avec les transitions optiques dominantes contribuant à chaque pic et leurs directions dans la zone Brillouin sont données dans les tableaux IV-4 et IV-5.

Pic (e V)	Transition	Direction	Energie (eV)
2.47	$v_{1,2} \rightarrow c_1$	Γ	2.47
5.14	$v_2 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X	5.14
5.40	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X, R-Z	5.40
	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X, R-Z	5.45
6.05	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.04
6.19	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	6.19

6.58	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R	6.53
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	6.57
	$v_3 \rightarrow c_1$	Z-A-M- Γ -X-R	6.66
6.73	$v_1 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z- Γ	6.84
	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R	6.74
	$v_4 \rightarrow c_1$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.74
7.03	$v_1 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z- Γ	7.01
	$v_1 \rightarrow c_4$	Γ -Z, A-M- Γ -X-R-Z- Γ	7.01
	$v_2 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z- Γ	7.04

Tableau IV-4 : Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour $(BeS)_l/(BeSe)_l$.

Pic (e V)	Transition	Direction	Energie (eV)
2.47	$v_{1,2} \rightarrow c_1$	Γ	2.47
5.21	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M- Γ -X, R-Z	5.23
	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X, R-Z	5.32
	$v_2 \rightarrow c_3$	Γ Z, M- Γ -X	5.20
5.87	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.85
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R-Z	5.84
6.19	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	6.19
6.35	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	6.35
6.53	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ	6.53
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	6.54
6.76	$v_1 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z	6.86
	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R	6.79
7.03	$v_1 \rightarrow c_4$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z	6.94
	$v_2 \rightarrow c_3$	M- Γ -X-R-Z- Γ	7.07
	$v_3 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	6.92

Tableau IV-5 : Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour $(BeS)_l/(BeSe)_l$.

➤ **Le super-réseau $(BeSe)_1/(BeTe)_1$**

Les composantes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ selon les directions perpendiculaire et parallèle au champ électrique, ainsi que les contributions de transitions sont représentées sur la figure IV-15.

L'absorption commence à 1.67 eV dans les deux directions x et z. Cette valeur correspond parfaitement à la valeur du gap direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) calculée par le schéma de la structure de bandes. Les paires de bandes qui contribuent à cette transition sont $v_1 \rightarrow c_1$ et $v_2 \rightarrow c_1$ au centre de la zone de Brillouin Γ .

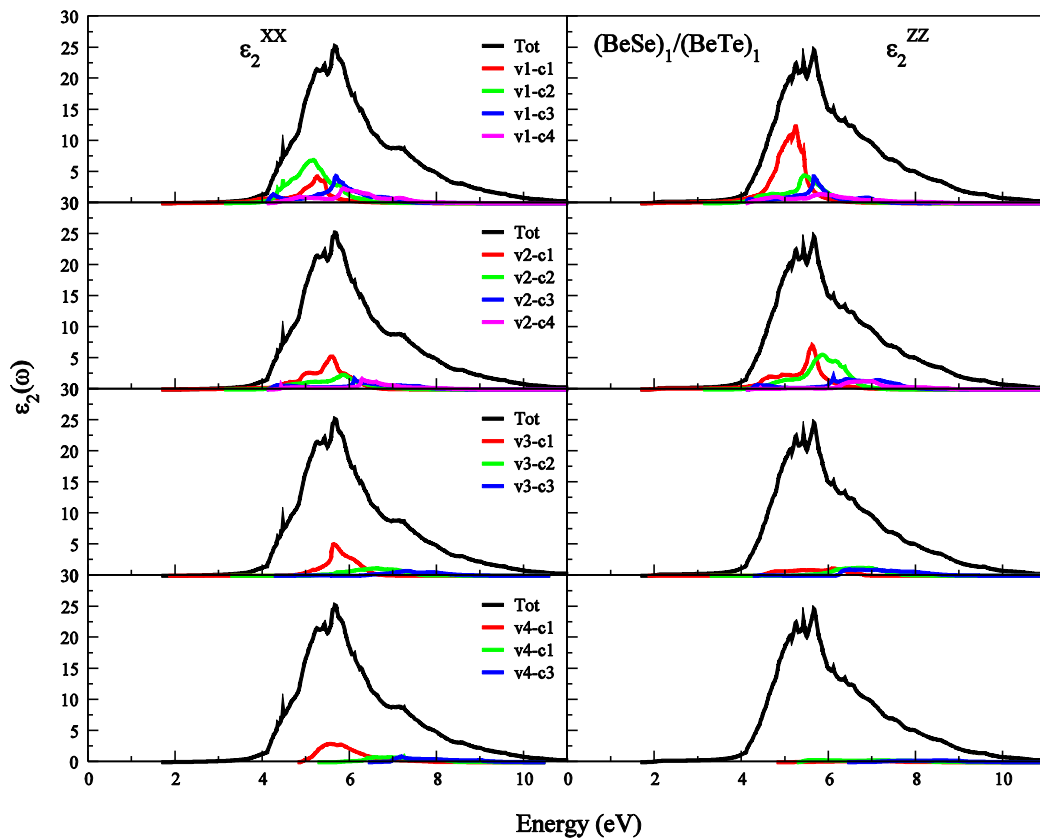


Figure IV-15 : Décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution bande à bande pour $(BeSe)_1/(BeTe)_1$.

Deux structures apparaissent sur la courbe de ϵ_2^{xx} dans l'intervalle d'énergie de 4–5 eV. La première est située à 4.34 eV; elle est due aux transitions $v_{1,2} \rightarrow c_3$ et $v_1 \rightarrow c_2$ le long des directions Γ -Z, M- Γ -X et Γ -Z, Z, M- Γ -X respectivement. La deuxième structure est située à 4.46 eV, elle est due principalement à la transition $v_1 \rightarrow c_2$ autour du point Γ dans les directions Γ -Z et M- Γ -X avec une contribution de

$v_2 \rightarrow c_1$ dans les directions Z-A et M- Γ -X-R-Z. Cependant, dans le même intervalle d'énergie (4–5 eV), aucun pic n'est apparu dans le spectre de ε_2^{zz} .

Les deux pics suivants de ε_2^{xx} sont situés à 5.24 et 5.41 eV. Le premier pic est dû aux transitions $v_1 \rightarrow c_{1,2}$ dans les directions Z-A-M et Z-A-M- Γ -X-R-Z, respectivement. Le dernier pic est issu de la contribution de la transition $v_1 \rightarrow c_1$ dans la direction Z-A-M.

Cependant dans le spectre de ε_2^{zz} , on trouve trois nouveaux pics au lieu de deux qui apparaissent sur le spectre de ε_2^{xx} . Ces pics sont localisés à 5.13, 5.24 et 5.41 eV. On note que qu'ils sont dus aux transitions entre les deux bandes de valence les plus hautes et les deux bandes de conduction les plus basses ($v_{1,2} \rightarrow c_{1,2}$).

Le pic principal qui correspond au maximum de l'absorption est situé à 5.63 eV pour ε_2^{xx} et à 5.64 eV pour ε_2^{zz} . Pour la composante ε_2^{xx} , ce pic est dû principalement de la transition $v_2 \rightarrow c_1$ le long des directions Z-A-M et Γ -X-R avec la contribution des transitions $v_1 \rightarrow c_3$ et $v_3 \rightarrow c_1$. En ce qui concerne la composante ε_2^{zz} , ce pic principal correspond essentiellement à la même transition ($v_2 \rightarrow c_1$) le long de la direction Z-A-M- Γ -X-R-Z avec la contribution des transitions $v_1 \rightarrow c_{3,4}$.

Les tableaux IV-6 et IV-7 montrent la position des pics, la contribution des transitions et la directions dans la zone de Brillouin du spectre ε_2^{xx} et ε_2^{zz} pour le super-réseau $(BeSe)_1/(BeTe)_1$.

Pic (e V)	Transition	Direction	Energie (e V)
1.67	$v_{1,2} \rightarrow c_1$	Γ	1.67
4.34	$v_1 \rightarrow c_2$ $v_1 \rightarrow c_3, v_2 \rightarrow c_3$	Γ -Z, Z, M- Γ -X Γ -Z, M- Γ -X	4.34 4.25, 4.34
4.46	$v_1 \rightarrow c_2$ $v_2 \rightarrow c_1$	Γ -Z, M- Γ -X Z-A, M- Γ -X-R-Z	4.46 4.60
5.24	$v_1 \rightarrow c_1$ $v_1 \rightarrow c_2$	Z-A-M Z-A-M- Γ -X-R-Z	5.24 5.15
5.41	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.41

5.63	$v_1 \rightarrow c_3$	M- Γ -X-R-Z- Γ	5.67
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	5.57
	$v_3 \rightarrow c_1$	Z-A-M- Γ -X-R	5.62
5.77	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ	5.78
	$v_1 \rightarrow c_3$	Z-A-M- Γ -X-R-Z- Γ	5.81
	$v_1 \rightarrow c_4$	A-M- Γ -X-R-Z- Γ	5.85
	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R	5.83
	$v_4 \rightarrow c_1$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	5.79
6.09	$v_2 \rightarrow c_3$	Z, A-M- Γ -X-R-Z	6.09
6.26	$v_2 \rightarrow c_4$	A-M- Γ -X-R-Z	6.27

Tableau IV-6 : Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour $(BeSe)_l/(BeTe)_l$.

Pic (e V)	Transition	Direction	Energie (e V)
1.67	$v_{1,2} \rightarrow c_1$	Γ	1.67
5.13	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.13
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R-Z	4.92
	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X, R-Z	5.00
5.24	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.24
5.41	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.41
	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ	5.43
5.64	$v_1 \rightarrow c_3$	M- Γ -X-R-Z- Γ	5.66
	$v_1 \rightarrow c_4$	A-M- Γ -X-R-Z- Γ	5.80
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M- Γ -X-R	5.60
6.11	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R	6.14
	$v_2 \rightarrow c_3$	Z, A-M- Γ -X-R-Z	6.09
	$v_3 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	6.09
6.35	$v_2 \rightarrow c_2$	Z, A-M- Γ -X-R	6.35
	$v_2 \rightarrow c_3$	Z-A-M- Γ -X-R	6.40

Tableau IV-7 : Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour $(BeSe)_l/(BeTe)_l$.

➤ **Le super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$**

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ combinée avec la décomposition en contribution bande à bande pour le super-réseau $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$ sont représentées sur la figure IV-16.

L'absorption qui commence à 1.43 eV dans les deux les composantes, est associée aux transitions $v_{1,2} \rightarrow c_1$ au centre de la zone de Brillouin Γ .

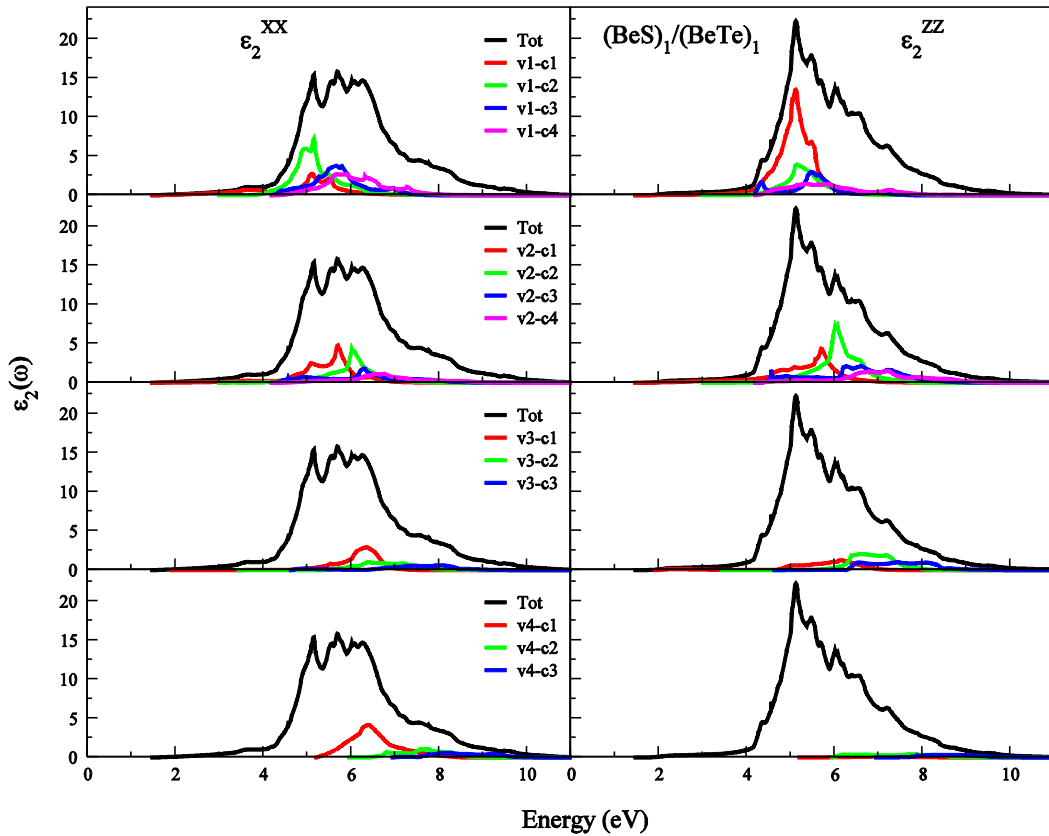


Figure IV-16 : Décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en contribution bande à bande pour $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.

Nous observons que dans la majorité de l'intervalle, l'amplitude du spectre ε_2^{ZZ} est plus grande que celle du ε_2^{XX} . Nous avons remarqué aussi que l'anisotropie en $\varepsilon_2(\omega)$ est maximale dans $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$ qui présente un grand désaccord de maille entre BeS et BeTe en le comparant avec $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$ et $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$. Ceci peut être interprété par le fait que l'anisotropie en $\varepsilon_2(\omega)$ est due à la contrainte développée par la croissance du matériau plutôt que de la basse symétrie du super-réseau.

Le pic principal dans ε_2^{xx} est situé à 5.67 eV. Il est associé aux transitions : $v_1 \rightarrow c_1$ dans la direction Z-A-M, $v_1 \rightarrow c_3$ dans la direction Γ -Z-A, M- Γ -X-R-Z et $v_2 \rightarrow c_1$ dans la direction Z-A-M, Γ -X-R avec la contribution de la transition $v_3 \rightarrow c_1$ dans la direction Γ -Z-A-M- Γ -X-R-Z. Le pic principal dans ε_2^{zz} est situé à 6.00 eV. Il est associé aux transitions : $v_1 \rightarrow c_3$ dans la direction Z-A-M- Γ -X-R-Z et $v_2 \rightarrow c_1$ dans la direction Z-A-M, Γ -X-R. Les résultats détaillés qui concernent la position des pics, la contribution de transitions et les directions dans la zone de Brillouin des spectres ε_2^{xx} et ε_2^{zz} pour le super-réseau $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ sont illustrés dans les tableaux IV-8 et IV-9.

Pic (e V)	Transition	Direction	Energie (e V)
1.43	$v_{1,2} \rightarrow c_1$	Γ	1.43
3.63	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	3.63
4.17	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A, M- Γ -X	4.17
4.56	$v_1 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X	4.41
	$v_2 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X	4.56
5.14	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.10
	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R	5.14
	$v_1 \rightarrow c_3, v_1 \rightarrow c_4$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z	5.26, 5.08
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.10
	$v_2 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X	4.91
5.67	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.52
	$v_1 \rightarrow c_3$	Γ -Z-A, M- Γ -X-R-Z	5.66
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	5.67
	$v_3 \rightarrow c_1$	Γ -Z-A-M- Γ -X-R-Z	5.52
6.00	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.00
	$v_1 \rightarrow c_4$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z	5.79
6,24	$v_1 \rightarrow c_4$	Γ -Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.29
	$v_2 \rightarrow c_3$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	6.27
	$v_3 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	6.35
	$v_3 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.37
	$v_4 \rightarrow c_1$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.38

Tableau IV-8 : Les transitions optiques dans ε_2^{xx} pour $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

Pic (e V)	Transition	Direction	Energie (e V)
1.43	$v_{1,2} \rightarrow c_1$	Γ	1.43
4.34	$v_1 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X	4.33
4.56	$v_2 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X	4.60
5.11	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.11
	$v_1 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R	5.13
	$v_1 \rightarrow c_4$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z	5.16
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	5.07
5.45	$v_1 \rightarrow c_1$	Z-A-M	5.47
	$v_1 \rightarrow c_3$	Γ -Z, M- Γ -X-R-Z	5.45
5.67	$v_1 \rightarrow c_3$	Γ -Z-A, M- Γ -X-R-Z	5.65
	$v_2 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	5.69
6.00	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.00
	$v_3 \rightarrow c_1$	Z-A-M, Γ -X-R	6.12
6,18	$v_1 \rightarrow c_4$	Γ -Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.30
	$v_2 \rightarrow c_3$	Z-A, M- Γ -X-R-Z	6.12
6.54	$v_2 \rightarrow c_2$	Z-A-M, Γ -X-R	6.56
	$v_2 \rightarrow c_3$	Z-A-M- Γ -X-R-Z	6.60

Tableau IV-9 : Les transitions optiques dans ε_2^{zz} pour $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

b) L'étude de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ a été également calculée à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig [36]. Les résultats obtenus ont été représentés sur la figure IV-17 dans un intervalle d'énergie entre 0 et 14 eV.

Pour les trois super-réseaux, le spectre de $\varepsilon_1(\omega)$ commence à augmenter à partir de la limite de fréquence zéro et atteint alors sa valeur maximale.

Les principaux pics de $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ sont situés à 5.59 eV, 4.80 eV et 4.72 eV pour $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$, respectivement. Tandis que Les principaux pics de $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ sont situés à 5.51 eV, 4.53 eV et 4.69 eV pour $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$, respectivement.

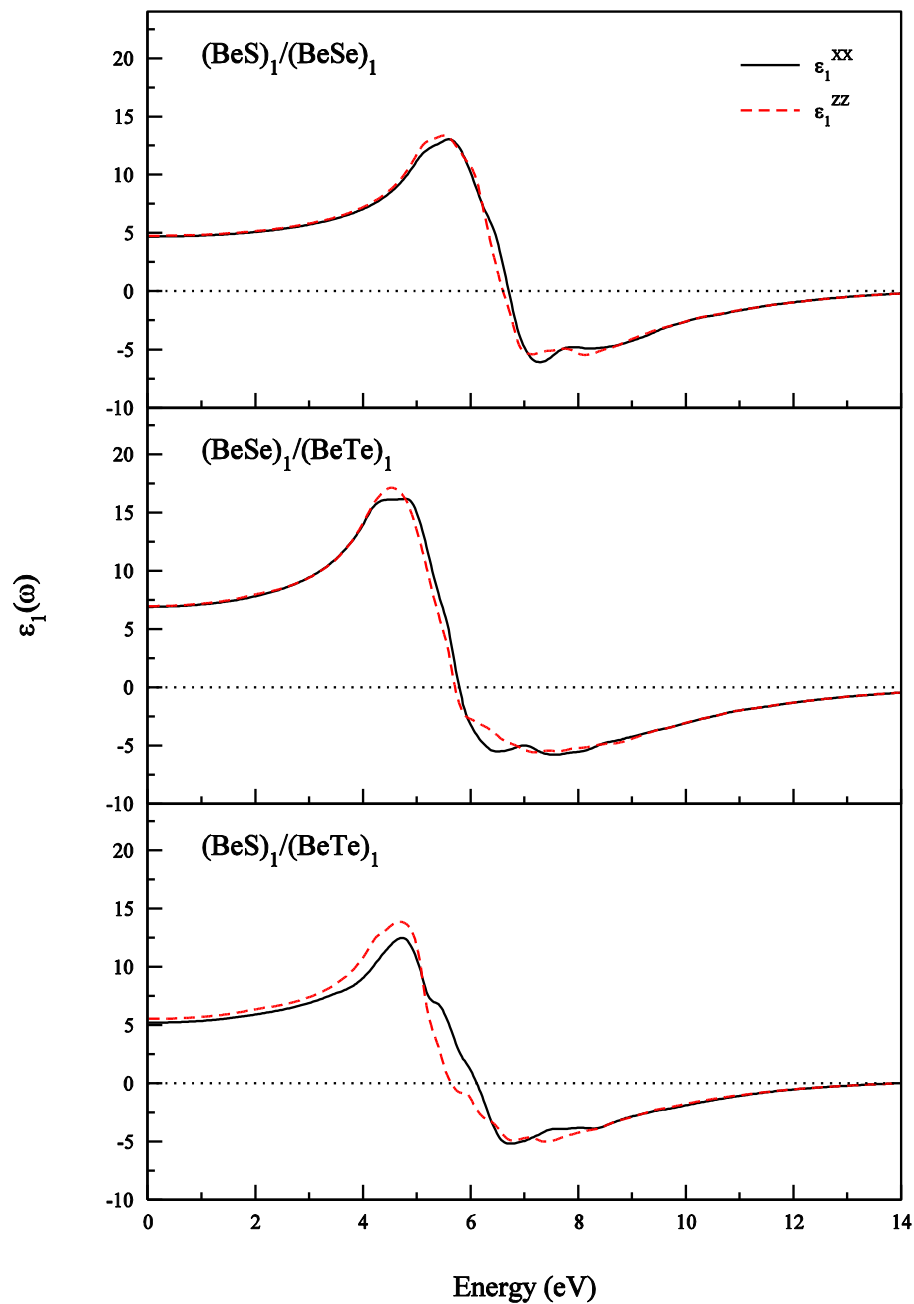


Figure IV-17 : La variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour les super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

Les spectres $\varepsilon_1(\omega)$ subissent une diminution assez forte et passent au-dessous de zéro vers le négatif. Ils touchent le minimum en suite ils commencent lentement à augmenter vers le zéro dans la gamme énergie les plus élevées.

La constante diélectrique statique est une quantité qui peut être mesurée directement. Nos résultats calculés de $\varepsilon_1^{xx}(0)$ et $\varepsilon_1^{zz}(0)$ pour les trois super-réseaux sont représentés dans le tableau IV-10. Nous avons aussi représenté dans le même tableau la valeur moyenne de la constante diélectrique statique qui a été estimée à l'aide de la relation suivante :

$$\varepsilon_0(\omega) = \frac{1}{3} \left(\varepsilon_1^{xx}(0) + \varepsilon_1^{yy}(0) + \varepsilon_1^{zz}(0) \right) \quad (IV.6)$$

D'après ces résultats, nous avons relevé les deux constatations suivantes :

i) Les calculs effectués par la LDA en général ont la tendance d'être surestimés [44, 45], ceci est en corrélation avec le degré de sous-estimation du gap.

ii) Pour les systèmes étudiés, la constante du réseau du matériau substrat (BeS et BeSe) est petite que celle du matériau dépôt (BeSe et BeTe), de ce fait, $\varepsilon_1^{zz}(0)$ est supérieure à $\varepsilon_1^{xx}(0)$. Ces résultats ont été confirmés par le travail de Sharma et al [1] dans lequel les auteurs ont étudié les propriétés optiques linéaires et non linéaires des super-réseaux à base de composés III-V en utilisant la méthode FP-LAPW.

En utilisant la relation qui lie l'indice de réfraction $n(0)$ et $\varepsilon_1(0)$:

$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)}$, l'indice de réfraction $n(0)$ a été calculé. Les valeurs de $n(0)$ sont répertoriées dans le tableau VI-10.

	(BeS) ₁ /(BeSe) ₁	(BeSe) ₁ /(BeTe) ₁	(BeS) ₁ /(BeTe) ₁
$\varepsilon_1^{xx}(0)$	4.68	6.91	5.20
$\varepsilon_1^{zz}(0)$	4.75	6.96	5.52
$\varepsilon_1(0)$	4.70	6.39	5.31
$n(0)$	2.17	2.53	2.30

Tableau IV-10 : La constante diélectrique statique et l'indice de réfraction des super-réseaux (BeS)₁/(BeSe)₁, (BeSe)₁/(BeTe)₁ et (BeS)₁/(BeTe)₁.

La variation de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ en fonction de la pression a été calculée pour les super-réseaux étudiés et les résultats sont représentés sur la figure IV-18.

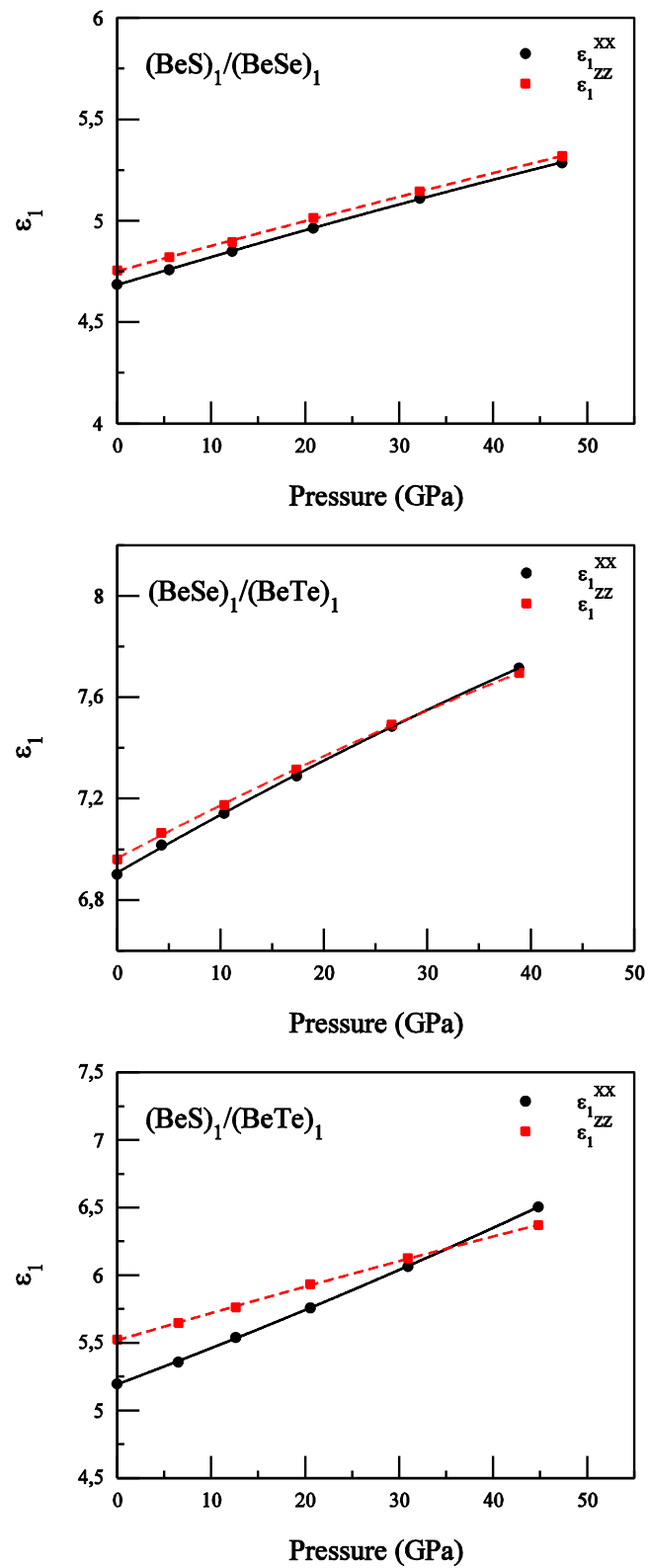


Figure IV-18 : Variation de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ en fonction de la pression hydrostatique des super-réseaux $(BeS)_1/(BeSe)_1$, $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$.

On observe que l'augmentation de $\varepsilon_1(0)$ avec la pression est linéaire pour les trois systèmes. Pour $(BeS)_1/(BeSe)_1$, les deux courbes $\varepsilon_1^{xx}(0)$ et $\varepsilon_1^{zz}(0)$ sont presque parallèles, ce qui implique que l'anisotropie est indépendante de la pression dans ce système. Inversement dans les deux systèmes $(BeSe)_1/(BeTe)_1$ et $(BeS)_1/(BeTe)_1$ où $BeTe$ est le dépôt, l'anisotropie varie avec la pression. Ces résultats confirment le résultat qui stipule que dans la plupart des cas l'anisotropie est due à la déformation produite par le désaccord de maille avec $BeTe$.

IV-4 Conclusion

Dans cette partie de ma thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux à base des semi-conducteurs à large bande interdite. Notre choix s'est porté sur trois composés de la famille II_A-VI et qui sont les chalcogénures de béryllium BeS , $BeSe$ et $BeTe$. Les systèmes considérés dans cette étude sont $(BeS)_1/BeSe)_1$, $(BeSe)_1/BeTe)_1$, et $(BeS)_1/BeTe)_1$. Nous avons choisi la direction (001) comme l'axe de la croissance

L'outil employé pour effectuer cette étude est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus les orbitales locales (FP-LAPW+IO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA)

Les propriétés structurales telles que les paramètres du réseau (a et c) pour chaque super-réseau sont en bon accord avec les calculs théoriques en utilisant la méthode macroscopique d'élasticité (MET).

D'après l'étude des propriétés électroniques, les trois super-réseaux sont des semi-conducteurs. La nature du gap fondamental est indirecte (Γ -M) pour $(BeS)_1/BeSe)_1$. Pour les deux super-réseaux $(BeSe)_1/BeTe)_1$ et $(BeS)_1/BeTe)_1$, le gap fondamental est direct (Γ - Γ). Le TDOS et le PDOS sont également étudiés et analysés.

La variation des gaps énergétiques sous l'effet de la pression est presque linéaire. La largeur de la bande de valence augmente avec l'augmentation de la pression, ceci indique que nos systèmes deviennent covalents sous l'effet de la pression.

Nous avons calculé les coefficients de pression linéaires et quadratiques du gap fondamental et des gaps directs.

L'investigation des propriétés optiques est une contribution à la détermination du profil de l'absorption de ces systèmes. Nous avons pu déceler à partir de la décomposition les deux composantes ($\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$) de la partie imaginaires de la fonction diélectrique dans sa contribution de chaque paire individuelle, c'est-à-dire la contribution de chaque paire de bandes, valence v_i et de conduction c_j ($v_i - c_j$) pour déterminer l'origine des différents pics et structures.

Les parties réelles de la fonction diélectrique ont été obtenues en interprétant les courbes de chaque super-réseau dans les deux directions (x et z).

Nous avons constaté que :

Les valeurs de la constante diélectrique statique obtenues par la LDA en général ont la tendance d'être surestimées, ceci est en corrélation avec le degré de sous-estimation du gap.

la constante du réseau du matériau substrat (BeS et BeSe) est petite que celle du matériau dépôt (BeSe et BeTe), de ce fait, $\varepsilon_1^{zz}(0)$ est supérieure à $\varepsilon_1^{xx}(0)$. Ces résultats ont été confirmés par le travail de Sharma et al [1].

D'après l'étude de la variation de la constante diélectrique statique en fonction de la pression, nous avons constaté que l'anisotropie varie avec la pression. Ce résultat confirme que dans la plupart des cas l'anisotropie est due à la déformation produite par le désaccord de maille entre le substrat et le dépôt.

Références

- [01] S. Sharma, J. K. Dewhurst, and C. Ambrosch-Draxl. *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165332 .
- [02] A. Contenenza, S. Massida. *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 11949.
- [03] I. Gorczyca and N. E. Christensen. *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 17202.
- [04] P Rodrigues-Hernandes, M. Gonzalez-Dioz, A. Muñoz. *Applied Surface Science* 123/124 (1998) 445.
- [05] L. Djoudi, M. Merabet, M. Boucharef, S. Benalia. *Superlat. and Microstr.* 75 (2014) 233.
- [06] C. Verie, in: B. Gil, R.-L. Aulombard (Eds). *Semiconductor Heteroepitaxy*, World Scientific, Singapore (1995) 73.
- [07] W. Zachariassen, *Z. Physik Chem (Leizing)* 119 (1926) 210.
- [08] W. M. Yim, J.B. Dismakes, E. J. Stofko, R. J. Poff. *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1972) 501.
- [09] H. Luo, K. Ghandehari, R. G. Greene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, F. J. DiSalvo. *Phys. Rev. B* 52 (1995) 7058.
- [10] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zhender, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, G. Landwehr. *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 792.
- [11] C. Narayana, V. J. Nesamony, A. L. Ruoff. *Phys. Rev. B* 56 (1997) 14338.
- [12] M. Nagelstraßer, H. Dröge, H.-P. Steinrück, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, A. Fleszar, W. Hanke. *Phys. Rev. B* 58 (1998) 10394.
- [13] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet, W. Richter, V. Wagner, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard. *J. Electron. Mater* 28 (1999) 670.
- [14] D. J. Stukel. *Phys. Rev. B* 2 (1970) 1852.
- [15] R. L. Sarkar, S. Chatterjee. *J. Phys. C* 10 (1977) 57.
- [16] P. E. Van Camp, V. E. Van Doren. *Solid State Commun.* 98 (1996) 741.
- [17] A. Muñoz, P. Rodrigues-Hernandez, A. Mujica. *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11861.
- [18] M. González-Díaz, P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 14043.
- [19] G. Kalpana, G. Pari, A. Mookerjee, A. K. Bhattacharyya, *Int. J. Mod. Phys. B* 12 (1998) 1975–1984.

- [20] A. Fleszar, W. Hanke. Phys. Rev. B 62 (2000) 2466.
- [21] C.M.I. Okoy. Eur. Phys. J. B 39 (2004) 5-17.
- [22] G .P: Srivastava, H. M. Tülünai, N .Günhan. Phys. Rev. B70 (2004) 085206.
- [23] A.V. Postnikov, Phys. Rev. B 71 (2005) 115206.
- [24] D. Heciri, L. Beldi, S. Drablia. Comput. Mater. Sci. 38 (2007) 609.
- [25] O. Madelung, Semiconductors- Basic Data, Springer- Verlag, New York (1996).
- [26] N. Tit. Physics Letters A (2004) 465.
- [27] C. G. Van de Walle. Phys. ReV. B 39 (1989) 1871.
- [28] C. G. Van de Walle and R. M. Martin. Phys. Rev. B34 (1986) 5621.
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [30] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publisher, Boston, Dortrecht, London, 1994.
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, KarlheinzSchwars, Techn. Universit Wien, Austria, 2001, ISBN: 3-9501031-1-2.
- [32] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev. A 140 (1965) 1113
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992)13244
- [34] S. Ciraci and I. P. Batra. Phys. ReV. B 38 (1988) 1835.
- [35] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244
- [36] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo. Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [37] M. Alouani, S. Gopalan, M. Garriga, N. Christensen, Phys. Rev. Lett.61 (1988) 643.
- [38] W. R. L. Lambrosch, B. Segall, J. Rife, W. R. Hunter, D. K. Wickenden. Phys. Rev. B 51 (1994) 13516.
- [39] F. Kalarasse, B. Bennecer, J. Phys. Condens. Matter 18 (2006) 7237.
- [40] F. Kalarasse, B. Bennecer. J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1850.
- [41] A. Hamidani, B. Bennecer, Comput. Mater. Sci. 48 (2010) 115.
- [42] A. Hamidani, B. Bennecer, Mater. Sci. Forum 609 (2009) 41.
- [43] F. Kootstra, P. L. de Boeij, J. G. Sniijders, Phys. Rev. B 62 (2000) 7071.
- [44] C. Persson, R. Ahuja, A. F. da Silva, B. Johansson, J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) 8945.

Conclusion Générale



CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse constitue une contribution à l'étude des propriétés physiques de deux classes de matériaux, les chalcogénures des inter-alcalins CsNaX ($X=\text{S}$, Se et Te) et les super-réseaux des chalcogénures de béryllium $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$.

Nos calculs ont été effectués en utilisant une méthode de simulation basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) et implémentée dans le code *Wien2K*. Il s'agit de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées plus les orbitales locales (*FP-LAPW+LO*).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques de la série des chalcogénures des inter-alcalins CsNaX ($X=\text{S}$, Se et Te). Nous avons calculé les propriétés de l'état fondamental, y compris les paramètres du réseau (a et c), les paramètres internes, les modules de compressibilité et leurs dérivées. Nos résultats obtenus sont en excellent accord avec les mesures expérimentales disponibles.

L'étude des propriétés élastiques nous a permis de déterminer l'ensemble des constantes et modules élastiques ainsi que l'anisotropie mécanique.

- Nous avons montré que nos composés sont stables mécaniquement.
- Le rapport B/G et le coefficient de Poisson ν estimés classent ces composés comme matériaux ductiles.
- Les facteurs d'anisotropie de cisaillement (A_1 , A_2 et A_3) qui décrivent le degré de liaison entre les atomes trouvés dans les différents plans indiquent que les composés CsNaX présentent un degré d'anisotropie de cisaillement considérable le long des plans $\{100\}$, $\{010\}$ et $\{001\}$.
- Les valeurs de A_G et de A_B dans les trois composés, indiquent que l'anisotropie de cisaillement est supérieure à leur anisotropie de compression.

- Nous avons réalisé la dépendance directionnelle tridimensionnelle du module de compression, de cisaillement et de Young et leurs projections sur les trois plans principaux. Nous avons constaté que ces résultats concordent parfaitement avec les facteurs d'anisotropie.

Les spectres de dispersion des phonons montrent l'absence de fréquences imaginaires, c'est-à-dire l'inexistence des branches négatives qui traduit la stabilité dynamique de ces composés.

L'investigation des propriétés électroniques révèle la similitude des schémas de bandes des trois composés en utilisant trois approximations pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation telles que la WC-GGA, la EV-GGA et la TB-mBJ. La WC-GGA a donné un gap énergétique plus petit que les deux autres approximations, contrairement à la TB-mBJ qui a amélioré considérablement la valeur du gap énergétique d'environ (4 eV) qui est devenu plus proche de celui de l'expérimentale. Les résultats obtenus classent les matériaux étudiés comme des semi-conducteurs à gap indirect (Γ -Z). De plus le gap indirect diminue avec le changement du chalcogène X dans la séquence CsNaX avec X varie de S à Te. La faible dispersion des bandes d'énergie montre que les liaisons ont le caractère ionique prédominant dans les trois composés.

L'étude des distributions de la densité de charge montre que la nature de la liaison est de caractère ionique prédominant. Ce résultat est en accord avec ce qui a été déjà obtenu à partir du calcul de coefficient de Poisson ν , le rapport G/B et la structure des bandes.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des super-réseaux à base de semi-conducteurs à large bande interdite. Notre choix s'est porté sur les systèmes $(\text{BeS})_1/\text{BeSe})_1$, $(\text{BeSe})_1/\text{BeTe})_1$, et $(\text{BeS})_1/\text{BeTe})_1$. Nous avons choisi la direction (001) comme axe de croissance. Nous avons employé la méthode *FP-LAPW+LO* implémentée dans le code *Wien2k* pour calculer toutes ces propriétés. Nous résumons les résultats obtenus comme suit :

► Les paramètres structuraux (a et c) sont en bon accord avec les calculs théoriques calculés par *la méthode macroscopique d'élasticité (MET)*.

► Les trois super-réseaux sont des semi-conducteurs. Le gap fondamental est indirect (Γ -M) pour $(\text{BeS})_1/\text{BeSe}_1$. Pour les deux autres super-réseaux $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$, le gap fondamental est direct (Γ - Γ).

► Sous l'effet de la pression hydrostatique, la variation des gaps énergétiques est presque linéaire. La largeur de la bande de valence augmente avec l'augmentation de la pression, ceci indique que les trois systèmes deviennent covalents sous l'effet de la pression.

► L'étude des propriétés optiques a été abordée à travers le calcul des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique dans les directions $x(y)$ et z .

► La décomposition des composantes $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ et $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ dans sa contribution de chaque paire individuelle {valence v_i et de conduction c_j ($v_i - c_j$)}, nous a conduit à identifier l'origine des différents pics et structures.

► Dans les trois systèmes, on trouve que la constante du réseau du matériau substrat (BeS et BeSe) est petite que celle du matériau dépôt (BeSe et BeTe), ce qui résulte que $\varepsilon_1^{zz}(0)$ est supérieur à $\varepsilon_1^{xx}(0)$. Ces résultats ont été confirmés par le travail de Sharma et al. [1].

► La variation de la constante diélectrique statique en fonction de la pression hydrostatique a été calculée. Nous avons constaté que l'anisotropie ne dépend pas de la pression dans le système $(\text{BeS})_1/(\text{BeSe})_1$ qui présente un faible désaccord paramétrique. Contrairement dans les deux autres systèmes $(\text{BeSe})_1/(\text{BeTe})_1$ et $(\text{BeS})_1/(\text{BeTe})_1$ ou le désaccord paramétrique est considérable, on trouve que l'anisotropie varie considérablement avec la pression. Ce résultat confirme que la plupart de l'anisotropie est due à la déformation produite par le désaccord de maille entre les deux matériaux formant le super-réseau.

Références

[01] S. Sharma, J. K. Dewhurst, and C. Ambrosch-Draxl. Phys. Rev. B 67 (2003) 165332 .