

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à la Faculté des sciences
Département de physique
Pour l'obtention du Diplôme de

Doctorat en Sciences

Option : ***physique du solide***

Présentée par

Mr: ZERROUG Samir

THEME

**PROPRIETES MECANIQUES, OPTIQUES ET ELECTRONIQUES
DES SEMICONDUCTEURS II-X (X = S, Se et Te).**

Membres de jury

<i>Pr L. LOUAIL</i>	<i>Université de Sétif</i>	<i>Président</i>
<i>Pr F. ALI-SAHRAOUI</i>	<i>Université de Sétif</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr B. BENNACER</i>	<i>Université de Guelma</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dr Z. CHARIFI</i>	<i>Université de Msila</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr A. ROUMILI</i>	<i>Université de Sétif</i>	<i>Invité</i>

⋮

*

*

Remerciements

*Le sujet de cette thèse m'a été proposé par Pr **F. Ali Sahraoui**. Que le remercie très sincèrement, pour ces conseils et suivis continuels pendant ses années de réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier Mr Pr **L. Louail** de l'université de Setif pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.*

*Je remercie aussi vivement Monsieur Pr. **B. BENNACER** de l'université de Guelma, Monsieur Pr. **A. ROUMILI** de l'université de Setif et Madame Dr. **Z. CHARIFI** de l'université de M'sila pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie du jury.*

*Je tiens à remercier spécialement mon ami **M.Kharoubi** pour son soutien sur le plan informatique, ainsi que le Pr. **N.Bouarissa** de l'université de Abha (Arabie Saoudite) pour ces idées et critiques constructives.*

Sommaire

Introduction générale.

Premier chapitre:

Théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T)

1. Equation de Schrödinger à un électron :.....	3
1-1. L'Hamiltonien exact du cristal.....	3
1-2. Approximation de Born-Oppenheimer:.....	4
1-3. Approximation des électrons libres (Hartree).....	4
2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6

Deuxième chapitre

Méthode des ondes planes augmentées linéarisées : FP-LAPW

1. La méthode APW.....	14
2. Principe de la méthode FP-LAPW.....	16
2-1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	18
2.2. Construction des fonctions radiales.....	18
2.2.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	19
2.2.2. Les fonctions radiales relativistes.....	20
2.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	25
2.4. Détermination des potentiels.....	26
2.4.1. La résolution de l'équation de Poisson.....	26
2.4.2. Potentiel d'échange et de corrélation.....	28

Troisième chapitre:

Ondes planes et pseudopotentiels- (PP-PW)

1. Les ondes planes.....	31
--------------------------	----

1.1-Ondes de Bloch.....	31
1.2-Transformée de Fourier:.....	31
1.3- Base variationnelle.....	32
1.4-Quadrillage régulier.....	33
2. Les pseudopotentiels.....	33
2.1- Théorème d'annulation de Phillips- Kleinman.....	34
2.2- Construction des pseudopotentiels.....	35
2.3-Méthode de la conservation de la norme.....	35
2.4- Méthodes de la non-conservation de la norme.....	37

Quatrième chapitre:

Résultats et discussions.

1. Méthodes de calcul.....	42
2 Propriétés structurales et élastiques.....	43
2-1 Systèmes binaires MgX (X= S, Te et Se) :(FP-LAPW).....	43
a- Propriétés structurales et transitions de phases.....	43
b- Propriétés élastiques.....	51
2-2 Système binaires MgS et ZnS: (méthode PP-PW).....	59
a- Propriétés structurales et transitions de phases.....	59
b- Propriétés élastiques.....	63
3. Propriétés électroniques et optiques des composés CdS, CdTe et CdS _x Te _{1-x} ... 67	
3-1. Méthode de calcul.....	67
3-2: Propriétés structurales et transitions de phases.....	68
3-3 Propriétés électroniques.....	76
3-4 Propriétés optiques.....	83
a- Fonctions diélectriques $\epsilon(\omega)$	83
b- Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'absorption $k(\omega)$	89

Conclusion.

Introduction

L'étude de l'état solide commença au début de XX^{ième} siècle comme un prolongement de la physique atomique, après la découverte des rayons X et la publication d'une série de calculs et de prédictions simples mais exactes sur les propriétés cristallines [1]. Dans ce domaine, les semiconducteurs sont les solides cristallins les plus étudiés vu que le progrès technologique des moyens de communication est étroitement lié au développement de ce genre de matériaux qui ont permis la réalisation des dispositifs divers en optoélectroniques. [2,3]

La découverte et la mise en oeuvre de l'effet transistor a fait des semiconducteurs les matériaux les plus importants dans le domaine de la physique des matériaux, en outre les capacités qui sont offertes par les méthodes de fabrication de nouveaux matériaux ont données naissance à une nouvelle forme de semiconducteurs qui ne sont pas formés d'un seul type d'atomes (les matériaux du groupe IV comme C, Si et Ge) mais par la combinaison de plusieurs matériaux, qui forment les familles III-V, II-VI, et I-VII.

Les cristaux II-VI sont des composés formés d'éléments des groupes II et VI du tableau périodique et ont des propriétés très semblables à celles des composés des groupes III-V et IV. Dû au transfert de charge électronique des atomes du groupe II aux atomes du groupe VI, la liaison devient en partie ionique en allant des éléments du groupe IV vers les composés des groupes III-V et II-VI, c'est pour cela que ces dernières années, y a eu un intérêt croissant sur les semi-conducteurs à large gap d'énergie comme matériaux pour des applications optoélectroniques du bleu à la région spectrale proche de l'ultraviolet.

Les composés II-VI ont reçus un intérêt considérable vu leurs large application technologique dans les domaines électro-optique et électro-acoustique [4], à titre d'exemple leurs application dans la fabrication des détecteurs des rayons X et γ et dans les cellules solaires [5]. Avec la découverte des fibres optiques à faible perte, et à faible dispersion dans les régions spectrales autour de 1.4 μ m, de tels semiconducteurs

avec ce gap d'énergie qui correspond à cette région attirent naturellement une attention spéciale. [6]

Avec l'application de haute pression, de nouvelles phases cristallines apparaissent dans les matériaux, cela est souvent associé à des changements intéressants dans leurs propriétés physiques et chimiques. L'étude de l'effet de la haute pression, avec celle à pression ambiante sur les matériaux, peut aider à analyser la nature d'interaction entre les atomes. D'où, comprendre les séquences des phases à haute pression et les structures électroniques correspondantes, ont été un sujet d'intérêt. [7]

La formation d'alliages semi-conducteurs est focalisée principalement par le réglage précis des propriétés optiques, électroniques et structurales de ces matériaux. Ces propriétés peuvent être maniées en ajustant l'intervalle de la bande optique, structure électronique et les dimensions géométriques des semi-conducteurs cristallins, ce qui prévoit l'invention de matériaux convenables pour une variété d'applications optiques. [8]

Historiquement, le semi-conducteur II-VI CdTe l'un des composés qu'on a étudié été le premier à être utiliser comme un détecteur des rayons X et des rayons gamma à cause de son grand gap d'énergie qui a aidé à réduisez le courant sombre et le bruit de fond. Les avances récentes dans l'augmentation du mismatche entre les couches des alliages ont apportées beaucoup d'intérêt dans les multicouches de CdTe sur substrat GaAs, un système avec une des plus hautes disparités connues. Bien que les constantes des réseaux de ces deux systèmes, CdTe et GaAs, diffère approximativement par 15 %, les multicouches CdTe peuvent croître avec succès sur substrat GaAs. Donc, l'état énergétique de CdTe de même la structure électronique est affectée par la déformation du réseau est étudié largement. Aussi, les transitions des phases structurales de CdTe induites par la pression été depuis longtemps sous étude. Maintenant, il est connu que le CdTe subit une série de transitions de la phase structurale zinc-blende à la structure du chlorure du sodium, laquelle n'était pas étudiée en détail. Comme nouvelles structures intermédiaires est révélé, il y a beaucoup

d'études qui sont faites sur la hiérarchie des structures cristalline de CdTe sous haute pression. En revanche, il y a eu un grand progrès dans les calculs des systèmes à l'état solide. [9]

Avec le pouvoir computationnel croissant des réseaux de calcul modernes, les calculs ab-initio des propriétés physiques particulièrement les propriétés mécaniques ont été possibles. On doit noter qu'il y a des efforts théoriques considérable entamés pour prédire le comportement des composés à coordonnés tétraédriques du zinc blende en utilisant les méthodes ab initio. [10, 11] Contrairement à ZnSe et ZnTe qui ont été étudiés largement, très peu au sujet des composés MgS, MgSe et MgTe.[12] Dans ce même contexte que vient notre étude théorique basé sur un calcul ab-initio sur les alliages MgS, MgSe, MgTe, ZnS et CdS_xTe_{1-x}.

Ce travail effectué est organisé comme ainsi :

❖ ***Introduction.***

❖ ***Premier chapitre:***

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

❖ ***Deuxième chapitre:***

Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

❖ ***Troisième chapitre :***

Méthode des ondes planes et pseudopotentiels- (PP-PW)

❖ ***Quatrième chapitre:***

Résultats et discussions.

- *Propriétés élastiques des composés MgX (X=S, Se et Te) (FP-LAPW)*

- *Propriétés élastiques des composés MgS et ZnS (PP-PW)*

- *Propriétés électroniques et optiques des composés CdS_xTe_{1-x}*

❖ ***Conclusion générale.***

Références

- [1] Charles Kittel, Physique de l'état solide, 5^e édition, Dunod (1983)
- [2] D. N. Talwar et al, Materials Science and Engineering **B90** (2002)269
- [3] R. Asomoza and V.A.Elyukhin, Phys. Stat. sol. (b) **220**, (2000) 85
- [4] M. B. Kanoun, A. E. Merad, H. Aourag, J. Cibert and G. Merad, Solid State Sciences **5** (2003) 1211
- [5] M. B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag and G. Merad, Physics Letters A **272** (2000) 113
- [6] A. Boukortt, B. Abbar, H. Abid, M. Sehil, Z. Bensaad, B. Soudini, Materials Chemistry and Physics **82** (2003) 911
- [7] Aparna Chakrabarti, Phy. Rev. B **62**, (2000) 1806
- [8] S. Joon Kwon, Young-Jin Choi, Jae-Hwan Park, In-Sung Hwang, and Jae-Gwan Park, Phys. Rev. B. **72**, (2005) 205312
- [9] B. Min, Journal of the Korean Physical Society, Vol. **30**, No. 3, June 1997, 647
- [10] M. Côté et al, Phys. Rev. B. **55** (1997) 13025
- [11] N. E. Christensen and O. B. Christensen, Phys. Rev. B. **33** (1986) 4739
- [12] F.Drief, A. Tadjer, D. Mesri, H. Aourag, Catalysis Today **89** (2004) 343
-

Premier chapitre

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser des variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (*Density Functional Theory*) qui constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Li Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se basent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. C'est donc la méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

1. Equation de Schrödinger à un électron :

1-1. L'Hamiltonien exact du cristal:

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

où: H : l'hamiltonien

E : l'énergie

Ψ : la fonction d'onde du système

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{I.2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I.1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

1-2. Approximation de Born-Oppenheimer:

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide, mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (I.3)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{nn} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

1-3. Approximation de Hartree:

L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi_{approchée} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad (I.4)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

-La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.

-Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I.5})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2 / 2 = 1$) avec la correspondance $1 \text{ u.a. de longueur} = 0.529177 \text{ \AA}$ et $1 \text{ Ry} = 13.605814 \text{ eV}$.

$$\left[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{I.6})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement du hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (I.6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{I.7})$$

avec, pour densité électronique au point r'

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{I.8})$$

Il existe N équations de la forme (I.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), utilisables par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [1] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [1] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [2,3] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [4]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{I.9})$$

où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montrés que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{I.10})$$

$$F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle \quad (\text{I.11})$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{I.12})$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quelque soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en l'absence d'interaction entre les électrons où on donne leurs Hamiltonien sous la forme.

$$H_s = T_s + V_s = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (\text{I.13})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$\left[-\nabla^2 + V_s(r) \right] \psi_j(k, r) = E_j \psi_j(k, r) \quad (\text{I.14})$$

où la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{jk}^{occ} \left| \psi_j(k, r) \right|^2 \quad (\text{I.15})$$

Kohn et Sham [5] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.16})$$

où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \phi_s | T | \phi_s \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \psi_j^*(k, r) (-\nabla^2) \psi_j(k, r) dr \quad (\text{I.17})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (I.12) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (I.16), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie $E_{xc}[\rho]$.

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{I.18})$$

ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [6].

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | T | \phi \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right\} \rho(r) dr \quad (I.19)$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS).

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right\} \psi_j(k, r) = E_j(k) \psi_j(k, r) \quad (I.20)$$

où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \equiv \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (I.21)$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (I.22)$$

où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $\rho(r)$. Les estimations les plus utilisées de $\varepsilon_{xc}(\rho)$ et μ_{xc} ont été données par Hedin et Lundqvist [7].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(\rho(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [8], et Kohn & Sham [5] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation $X\alpha$

$$V_{ex}(\rho(r)) = \frac{3}{2} \alpha \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (I.23)$$

où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et 2/3 pour le potentiel de Kohn-Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles

avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle $[2/3, 1]$. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(r)$ sans paramètre ajustable :

$$V_{ex}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \right] \quad (\text{I.24})$$

$$\text{avec } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$$

$$\text{et } \beta(r_s) = 1 + Bx \text{Log} \left(1 + \frac{1}{x} \right)$$

$$\text{où } x = \frac{r}{A}, \quad A = 21, \quad C = 0.045, \quad B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin .

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [10]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (I.24) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) \quad (\text{I.25})$$

La logique voudrait que l'on utilise une meilleure description de l'énergie E_{xc} , ce qui a été réalisé par différents auteurs (Langreth et Perdew [9], Langreth et Mehl [11], Becke [12], Perdew et al [10] et les références incluses).

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\psi_j(k, r) = \sum_{ji} C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{I.26})$$

où $\phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de

la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire : $(H-\epsilon_i S)=0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.15).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I.27)$$

i représente la i ème itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

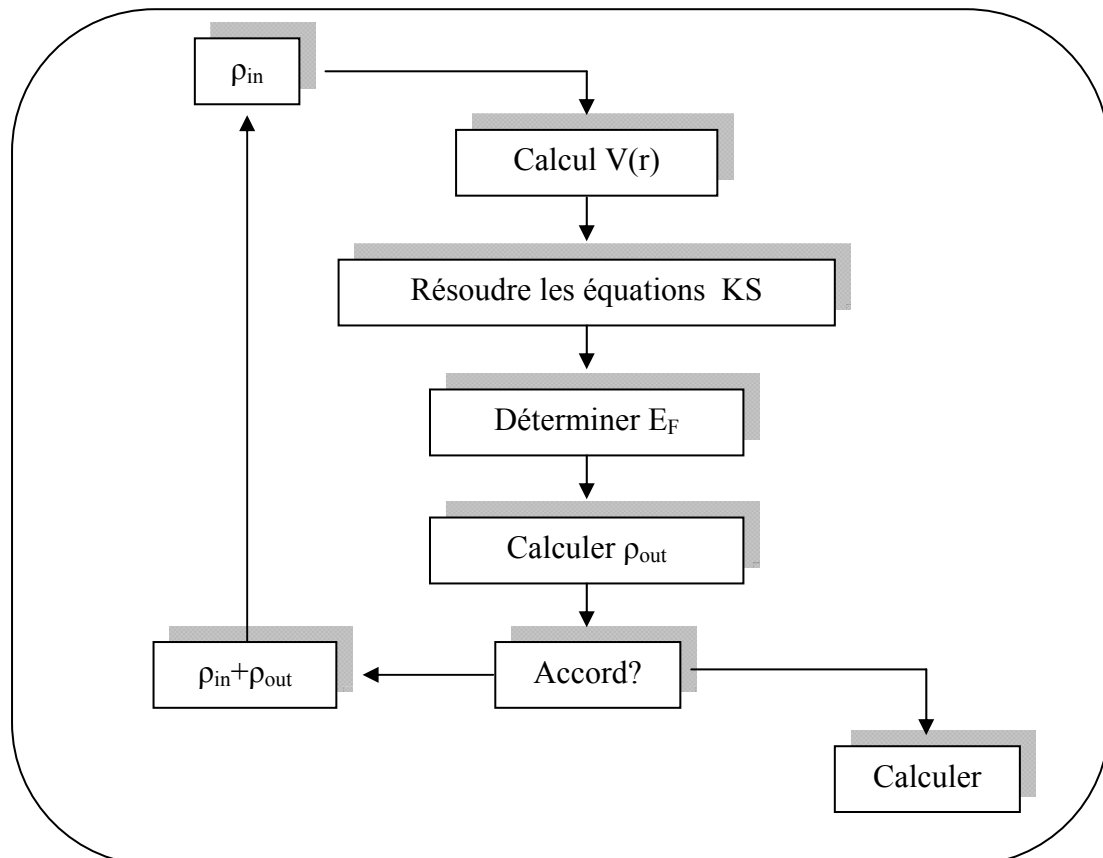


Figure (I.1) : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Références

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
 - [2] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
 - [3] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
 - [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
 - [5] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
 - [6] A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. **B15**, 5049 (1977)
 - [7] L. Hedin, B. I. Lundqvist and S. Lundqvist, Solid State Communications. **7** (1971) 537
 - [8] J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951); J.C. Slater, Phys. Rev. **165**, 655 (1968).
 - [9] D. C. Langreth and J.P. Perdew, Phys. Rev. B **21**, 5469 (1980).
 - [10] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
 - [11] D. C. Langreth and M.J. Mehl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
 - [12] A.D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
-

Deuxième chapitre

*Méthode des ondes planes augmentées
linéarisées : FP-LAPW*

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2] [3].

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [4] à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces. Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II -1})$$

ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

1. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [2]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle comme le montre la *Figure II.1*.

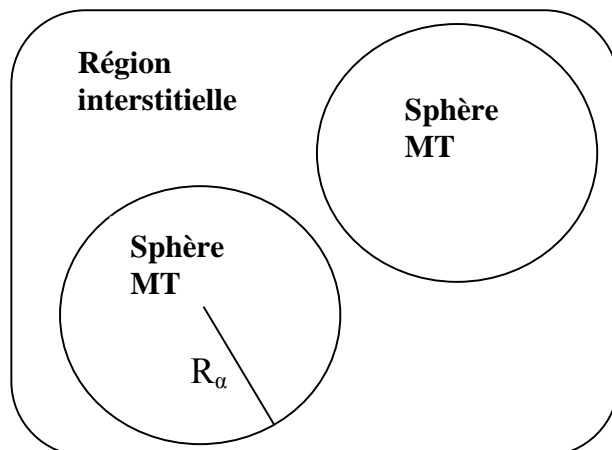


Figure (II.1) : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-2})$$

où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-4})$$

où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-4) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l \left(|K + g| R_\alpha \right) Y_{lm}^* (K + G) \quad (\text{II -5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [1].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II -3) et la fonction

$\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

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

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II -7})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

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

où $O((E-E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

Takeda et Kubler [6] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [7] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

2-1. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

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

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

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

2.2. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cut-off G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha K_{\max}$ compris entre 7 et 9.

2.21. Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(R)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

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

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT.

La condition aux limites $r U_l(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

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

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II -11})$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II -10) de la forme

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

En utilisant la condition de normalisation (II -11), il apparaît immédiatement que la fonction

U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II -13})$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (\text{II -14})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

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

avec

$$U'_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial r) \text{ et } \dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E) \quad (\text{II -16})$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$. Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II -17})$$

Avec ce choix, la norme de $U_l(r)$, soit $\left(\left\| \dot{U}_l \right\| \right)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie

E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [1] quand :

$$\left\| \dot{U}_l \right\| |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{II -18})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivé de $U_l(r)$

2.2.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k [8].

La modification relativiste consiste à remplacer (II-10) et (II-11) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'hamiltonien de Dirac est donné par

$$H_D = C_{\alpha p} + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II -19})$$

Avec les deux matrices α et β

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix}; \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II -20})$$

Si ψ sont les vecteurs propres de H_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\psi = \begin{bmatrix} \Phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (\text{II-21})$$

Φ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\Phi \quad (\text{II -22})$$

$$c(\sigma p)\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II -23})$$

A partir de ces deux équations, il vient

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{II -24})$$

En utilisant l'approximation

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{II -25})$$

avec :

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II -26})$$

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{II -27})$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{II -28})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, on trouve :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}, \vec{s})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{II -29})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de Schrödinger non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de Darwin. Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de Dirac à l'intérieur de la sphère MT devient:

$$\psi_{\kappa\infty} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\infty} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{II -30})$$

et les fonctions f_{κ} et g_{κ} vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_{\kappa}}{dr} \equiv f'_{\kappa} = \frac{1}{c}(V - E)g_{\kappa} + \left(\frac{\kappa - 1}{r}\right)f_{\kappa} \quad (\text{II -31})$$

$$\frac{dg_{\kappa}}{dr} \equiv g'_{\kappa} = -\frac{(\kappa + 1)}{r}g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \quad (\text{II -32})$$

où

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II -33})$$

κ , est le numéro quantique relativiste donné par l et j ,

$\chi_{\kappa\infty}$, l'opérateur de spin,

m et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées (II-31) et (II-32) donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_{\kappa} + \frac{2}{r}g'_{\kappa} - \frac{l(l+1)}{r^2}g_{\kappa} \right] - \frac{V'g'_{\kappa}}{4M^4c^2} + Vg_{\kappa} - \frac{\kappa+1}{r} \frac{V'g'_{\kappa}}{4M^4c^2} = Eg_{\kappa} \quad (\text{II -34})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de κ ($\kappa=l$ ou $\kappa=-(l+1)$) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite. Ainsi, Koelling et Harmon [8] (voir aussi Rosicky [9], Wood et Boring [10], Takeda [11], Macdonald et al. [12]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} \equiv \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{II -35})$$

qui donne, compte tenu de l'équation (II -32)

$$f_k = \phi_k + \frac{1}{2Mcr} (k+1)g_k \quad (\text{II -36})$$

A partir de l'équation (II -34), en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\phi'_l = -\frac{2}{r}\phi_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mcr^2} + \frac{1}{c}(V-E) \right] g_l \quad (\text{II -37})$$

dans laquelle on a remplacé l'indice k par l . Les équations (II -35) et (II -36) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de Dirac.

L'équation (II-30) devient :

$$\psi_{k\infty} \cong \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l \chi_{k\infty} \\ -i \left(-\phi_l + \frac{(k+1)}{2Mcr} g_l \right) \sigma_r \chi_{k\infty} \end{bmatrix} \quad (\text{II -38})$$

et l'équation (II-38) écrite avec les nombres quantiques lm :

$$\psi_{lms} = \begin{bmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (\text{II -39})$$

où χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (II -36) et (II -37) Louks[13] définit les fonctions suivantes:

$$P_l = r g_l \quad (\text{II -40})$$

et

$$Q_l = r c \phi_l \quad (\text{II -41})$$

Alors

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II -42})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{r}Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] P_l \quad (\text{II -43})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de Schrödinger non relativiste à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II -44})$$

Le terme de spin-orbite $(v'/4M^2 C^2)(k+1)P$ est alors ajouté à l'équation (II -43). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{P}'_l = 2 \left(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l \right) + \frac{1}{r} \dot{P}'_l \quad (\text{II -45})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}'_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II -46})$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (II -11) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et sa dérivée.

Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle lms | H | l' m' s' \rangle = \varepsilon_{lms} \langle lms | l' m' s' \rangle + \delta_{u'} \int d^3 r \frac{g_l^2}{(2Mc)^2} \left(\frac{1}{r} V' \right) \left(\chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{II -47})$$

où la matrice de recouvrement est :

$$\langle lms | l' m' s' \rangle = \delta_{u'} \left(4\pi \delta_{mm'} \delta_{ss'} N_l - S_l \int d^2 r \chi_s^+ Y_{lm}^* \sigma \cdot L Y_{l'm'} \chi_{s'} \right) \quad (\text{II -48})$$

Avec

$$N_l \equiv \int dr r^2 \left\{ g_l^2 + \frac{1}{(2Mc)^2} \left[g_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} g_l^2 \right] \right\} \quad (\text{II -49})$$

Et

$$S_l \equiv \int dr r^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \left(2g_l g'_l + \frac{1}{r^2} g_l^2 \right) \quad (\text{II -50})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (II -47) et (II -49) provient de l'interaction spin-orbite, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (spin-haut et spin-bas).

2.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n r \quad (\text{II -51})$$

avec $k_n \equiv k + k_n$

et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II -52})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et k_n un vecteur du réseau réciproque.

A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, 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 de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II -53})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II -54})$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr)j_l(k_n R_\alpha) - \left(d\dot{U}_l/dr\right)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l \left(d\dot{U}_l/dr\right) \right]} \quad (\text{II -55})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II -56})$$

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr)j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l \left(d\dot{U}_l/dr\right) \right]} \quad (\text{II -57})$$

et, compte tenu de l'équation (II -15), (II -57) devient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{II -58})$$

$$a_l(k_n) = \left[\dot{U}_l j'_l(n) - U'_l j_l(n) \right] \quad (\text{II -59})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II -60})$$

$$b_l(k_n) = \left[U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n) \right] \quad (\text{II -61})$$

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

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

2.4. Détermination des potentiels:

2.4.1. La résolution de l'équation de Poisson:

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II -62})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [14] et Weinert

[15] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II -63})$$

et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II -64})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr} \sum_{lm} i^l j_l(G|r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II -65})$$

où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II -66})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (II -64).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II -67})$$

Soit

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II -68})$$

Donc

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II -69})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II -70})$$

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

2.4.2. Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (II.2). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [16, 17].

Mattheiss [18] a utilisé la formule de Wigner [19] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II -71})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

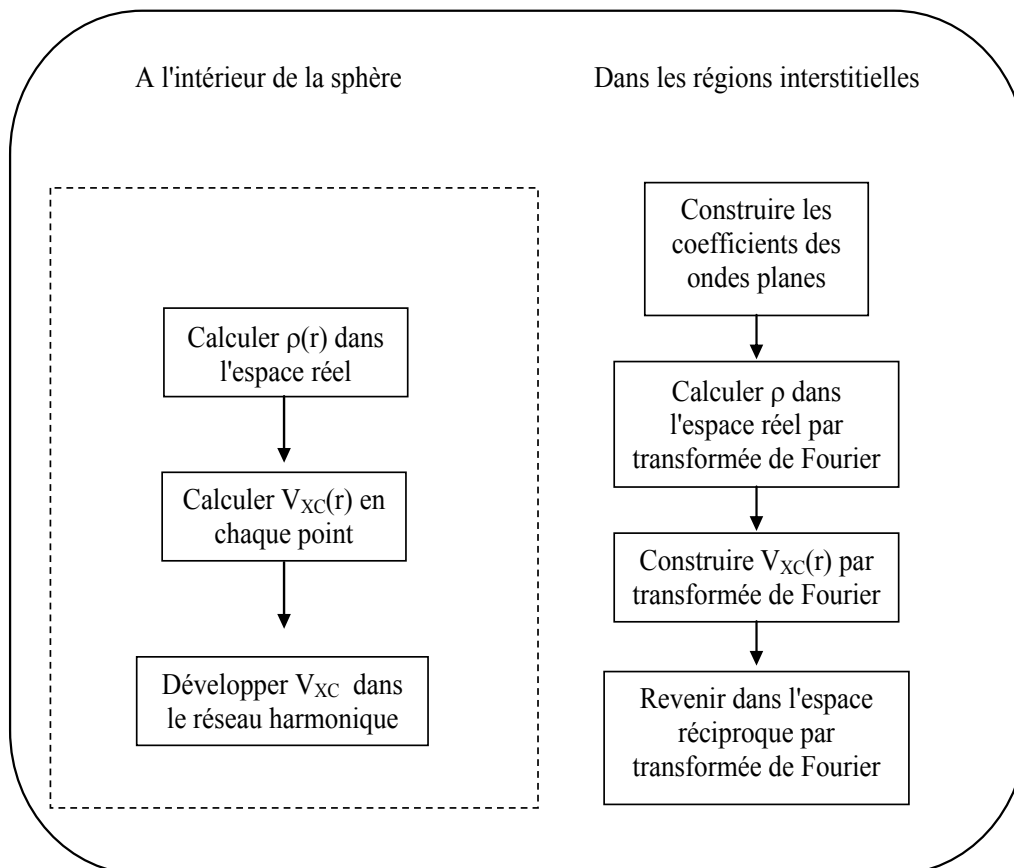


Figure (II.2) : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12** (1975) 3060.
 - [2] J.C. Slater, Phys. Rev. **51** (1937) 846.
 - [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry **1**, 35 (1964).
 - [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B **24** (1981) 864.
 - [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F **5** (1975) 2041.
 - [6] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5** (1979) 661.
 - [7] D. Singh, Phys. Rev. B **43** (1991) 6388.
 - [8] D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10** (1977) 3107.
 - [9] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B **9** (1976) 2971.
 - [10] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B **18** (1978) 2701.
 - [11] T. Takeda, J. Phys. F **9** (1979) 815.
 - [12] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C **13** (1980) 2675.
 - [14] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 662.
 - [15] M. Weinert, J. Math. Phys. **22** (1981) 2433.
 - [16] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-**17** (1969) 93.
 - [17] A.D. McLaren, Math. Comp. **17** (1963) 361.
 - [18] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B **33** (1986) 823.
 - [19] E. Wigner, Phys. Rev. **46** (1934) 1002.
-

Troisième chapitre

Ondes planes et pseudopotentiels

(PP-PW)

Les fonctions d'ondes monoélectroniques Ψ_i , solutions des équations de Kohn-Sham, sont développées sur une base. Deux grandes catégories de bases existent: les bases localisées et les bases délocalisées. Certaines méthodes sont exclusives et n'utilisent que l'une ou l'autre, essentiellement des orbitales atomiques ou des gaussiennes dans le premier cas et des **PW** dans le second. D'autres ne procèdent pas de cette façon et mélangent les deux bases (localisée et délocalisée), la première décrivant le cœur et la seconde la région interstitielle: ce sont les méthodes de type "Linear Muffin-Tin Orbital" (**LMTO**) et "Linear Augmented Plane-Wave" (**LAPW**) [1, 2] ou bien "Projector Augmented-Wave" (**PAW**).

1. Les ondes planes:

La base d'ondes planes, délocalisée, est la plus couramment utilisée en physique du solide. Elle a en effet prouvé en plusieurs reprises son efficacité et sa facilité d'utilisation. Les avantages les plus régulièrement mis en évidence pour une base de **PW** sont de plusieurs ordres:

1.1-Ondes de Bloch:

Le premier provient de la signification physique d'une base de **PW**. En effet, selon le théorème de Bloch [3], la périodicité des fonctions d'ondes du système est déterminée par la périodicité du réseau cristallin. Les fonctions d'ondes de Bloch s'écrivent naturellement, sous la forme d'une somme de **PW**:

$$\psi_{nk}(r) = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_G c_{nk}(G) e^{i(k+G)r} \quad (3-1)$$

avec \mathbf{G} les vecteurs du réseau réciproque, \mathbf{k} les vecteurs d'onde appartenant à la première zone de Brillouin, n l'index de bande et Ω le volume du système. Au niveau numérique, la périodicité du système réel est prise en compte par l'utilisation conjointe d'une cellule unité de simulation (super-cellule) et des conditions aux bords périodiques (PBC).

1.2-Transformée de Fourier:

Le second provient de la facilité d'utilisation d'une base de **PW**. En effet, si les fonctions d'ondes sont développées sur une base de **PW**, il est alors possible de passer facilement de l'espace réel à l'espace réciproque (et inversement) en utilisant les transformées de Fourier rapides tridimensionnelles (3dim-FFT). L'utilité d'une telle procédure (changement d'espace) peut provenir par exemple de la nécessaire transformation d'un produit de convolution en un produit simple ou de la possibilité de transformer une interaction à longue portée dans un espace, donc difficile à calculer, en une interaction à courte portée dans l'autre espace. Par exemple, en

définissant $\rho(G) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-iGr} \rho(r) dr$ comme la transformée de Fourier directe de la densité électronique

$$\rho(r) = \sum_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}(r)|^2 \quad (3-2)$$

avec f_{nk} le nombre d'occupation de l'orbitale nl , et n l'indice de la couche électronique. on peut réécrire le potentiel et l'énergie d'Hartree de la manière suivante:

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_G \frac{4\pi}{G^2} |\rho(G)|^2 \quad \text{et} \quad v_H(r) = \sum_G \frac{4\pi}{G^2} \rho(G) e^{iGr} \quad (3-3)$$

L'énergie cinétique s'exprime elle aussi dans l'espace réciproque,

$$E_K = \sum_{nk} f_{nk} \left\langle \tilde{\Psi}_{nk} \left| -\frac{\Delta}{2} \right| \tilde{\Psi}_{nk} \right\rangle = \sum_{nk} f_{nk} \sum_G \frac{(k+G)^2}{2} |c_{nk}(G)|^2 \quad (3-4)$$

1.3-Base variationnelle:

Le troisième avantage provient de la simplicité avec laquelle la base de **PW** utilisée numériquement peut être contrôlée. En effet, dans les codes de calcul, le développement (3-1) doit être tronqué et seul un certain nombre de **PW** est pris en compte. Cependant, cette méthode (qui consiste à écrire la fonction d'onde comme un développement tronqué) est variationnelle puis qu'il est possible d'augmenter sûrement et régulièrement la précision du calcul en ajoutant des **PW** et donc de s'approcher de la solution numérique exacte dans un espace à dimension infinie. Le nombre d'ondes planes considéré, déterminant la précision du calcul, peut être défini par l'intermédiaire de l'énergie cinétique d'un électron exprimée dans l'espace réciproque. Seules les **PW** associées à une énergie cinétique inférieure à une énergie appelée "de cutoff" E_{cut} telle que:

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m_e} \leq E_{cut} \quad (3-5)$$

appartiennent à la base. La dernière **PW** prise en compte, de vecteur du réseau réciproque

$$\left| G_{\max} \right| = \frac{N_x 2\pi}{L_x} \quad \text{avec } L_x \text{ la taille de la super-cellule dans la direction } x, \text{ définit le nombre } N_x \text{ de}$$

plans de **PW** dans cette direction. Le nombre total N_{tot} de **PW** compris dans la boîte définissant l'espace réciproque s'obtient alors facilement:

$$N_{tot} = N_x N_y N_z \quad (3-6)$$

Notons qu'en réalité toutes les **PW** de la boîte ne sont pas prises en compte. En effet, seules

celles d'énergie inférieure ou égale à l'énergie de cutoff E_{cut} contribuent. Les **PW** conduisant à un coefficient $c_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ non-nul sont comprises dans une sphère de rayon $|\mathbf{G}_{\text{max}}|$ et de centre \mathbf{k} qui est inscrit dans la boîte.

1.4-Quadrillage régulier:

Enfin, le quatrième avantage des **PW** provient de la très bonne description de l'espace qui est réalisée. En effet, les **PW** quadrillent entièrement le système étudié, qu'il y ait du vide au pas, alors qu'une base d'orbitale localisée est attachée à l'atome. De plus, contrairement aux bases localisées, il n'est pas nécessaire de prendre en compte, lors de calculs de dynamique moléculaire ou d'optimisation de géométrie.

Nous venons de détailler certains des avantages qui apparaissent dans un code de calcul lorsqu'une fonction d'onde est développée sur une base d'onde plane. Cette dernière, telle qu'elle est écrite dans l'Equation (3-1), caractérise l'état d'indice de bande ρ et de vecteur de Bloch \mathbf{k} . La densité totale $\rho(\mathbf{r})$ s'obtenant par l'intégration du module carré de cette quantité sur tous les vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin \mathbf{k} , une nouvelle approximation a été nécessaire. L'intégration sur les points \mathbf{k} a été remplacée par une somme finie sur un nombre restreint de points \mathbf{k} (voir l'Equation (3-2)) appartenant à la partie irréductible de la première zone de Brillouin (BZI). Ils sont appelés "points spéciaux" et ont été introduits par Chadi-Cohen [4]. Une méthode permettant leur génération a ensuite été proposée par Monkhorst et Pack [5]

2. Les pseudopotentiels:

Les calculs numériques sur l'état fondamental électronique d'un système (dans la formulation de Kohn-Sham) rencontrent des problèmes techniques supplémentaires. En effet, ils deviennent de plus en plus onéreux au fur et mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, par exemple dans les métaux de transition qui se caractérisent par une localisation des orbitales d.

Derrière le terme de pseudisation peut se cacher en réalité trois approximations. La première, est la régularisation du potentiel crée par le noyau. En éliminant la divergence du potentiel coulombien à l'origine, et en adoucissant ses variations, l'énergie de cutoff peut être abaissée. La seconde est l'approximation de "cœur gelé" qui correspond au gel des orbitales de cœur trop profondes pour participer à la liaison chimique. La troisième provient de l'intégration de ce cœur gelé à l'intérieur du potentiel crée par le noyau. La région de cœur étant celle qui présente les plus fortes variations de densité, en ne les traitant plus explicitement dans le calcul, ceci engendre une nouvelle réduction de l'énergie de cutoff.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui sont basés sur le fait que les propriétés chimiques des atomes sont déterminées par leurs électrons de valence.

2.1- Théorème d'annulation de Phillips- Kleinman:

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, on considère un modèle à un seul électron : [6, 7, 8, 9]

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_c(r) \right) \psi_k(r) = E_k \psi_k(r) \quad (3-7)$$

V_c : Le potentiel cristallin

ψ_k : Fonction d'onde

Les électrons de valence ne sont pas affectés par la charge nucléaire entière à cause de l'écran des électrons du cœur. Dans la région du cœur la fonction d'onde des électrons de valence doit être orthogonal à celle du cœur [10]. Pour cela la vraie fonction d'onde a une oscillation spatiale étrange (Strong Spatial Oscillation) près du cœur, ce qui rend difficile à résoudre l'équation d'onde. On peut surmonter cette difficulté en divisant la fonction d'onde en une partie régulière (smooth) (la pseudofonction d'onde) et une partie oscillatoire, l'énergie cinétique de cette dernière prend une "répulsion effective" pour les électrons de valence près du cœur (selon le principe de Pauli les électrons de valence sont refoulés loin du cœur), Pour cela on peut approximer le vrai potentiel par un faible "potentiel" effectif ou pseudopotentiel pour les électrons de valence. Tout cela peut être traduit par les formules suivantes :

$$|\psi_k\rangle = |\phi_k\rangle + \sum_c b_c |\phi_k^c\rangle \quad (3-8)$$

ψ_k : Fonction d'onde totale des électrons de valence

ϕ_k : Fonction d'onde de type onde plane (pseudofonction d'onde)

ϕ_k^c : Fonction d'onde du cœur

La fonction d'onde doit être orthogonale à celles du cœur:

$$\langle \psi_k | \phi_k^c \rangle = 0 \quad (3-9)$$

ce qui implique :

$$\langle \psi_k | \phi_k^c \rangle = \langle \phi_k | \phi_k^c \rangle + \sum_c b_c \langle \phi_k^c | \phi_k^c \rangle = 0 \quad (3-10)$$

$$b_c = \langle \phi_k | \phi_k^c \rangle \quad (3-11)$$

En remplaçant (3-10) dans (3-8) on trouve :

$$H|\phi_k\rangle + \sum_c (E - E_c) |\phi_k^c\rangle \langle \phi_k^c | \phi_k \rangle = E_k |\phi_k\rangle \quad (3-12)$$

où l'opérateur : $\sum_c (E - E_c) |\phi_k^c\rangle \langle \phi_k^c |$ agit comme un potentiel répulsif V_r

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{ps} \right] |\phi_k\rangle = E_k |\phi_k\rangle \quad (3-13)$$

où : V_{ps} c'est le pseudopotentiel, appelé pseudopotentiel de Phillips - Kleinman, défini par

$$V_{ps} = V_c + V_r$$

V_c : Potentiel attractive dû au cœur négatif.

V_r : Potentiel répulsif (positif dû au états du cœur).

2.2- Construction des pseudopotentiels:

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions: (i) les méthodes de conservation de la norme, (ii) les méthodes de non-conservation de la norme.

Dans toutes ces méthodes, le pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés : (i) il doit être additif, i.e. il doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence; (ii) il doit être transférable, i.e. pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même potentiel; (iii) il induit des variations potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

2.3- Méthode de la conservation de la norme:

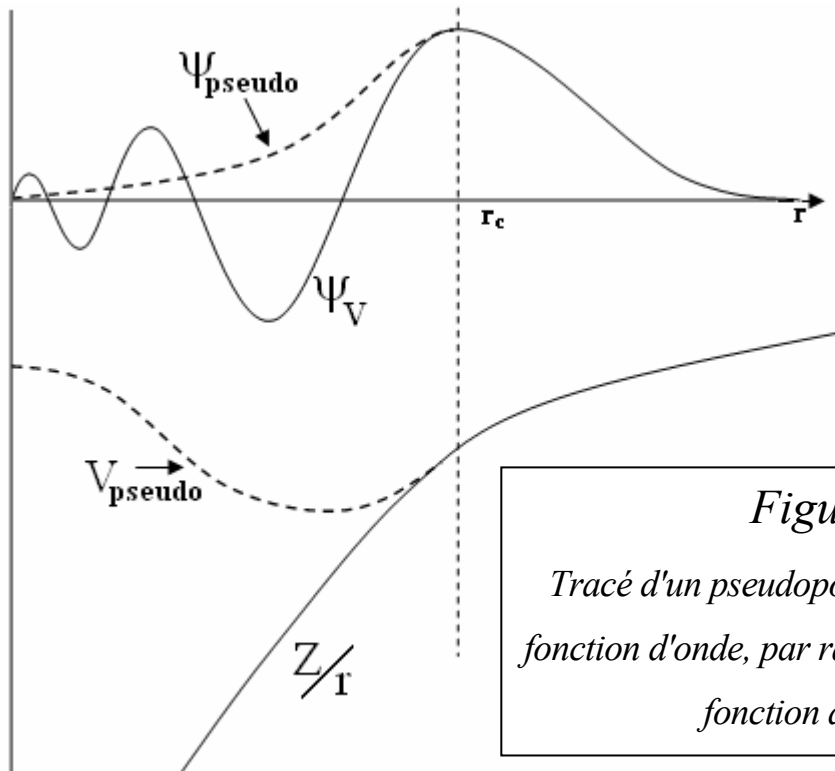
Dans la méthode de conservation de la norme, on résout l'équation radiale de Kohn-Sham pour un seul atome. Cela donne la partie radiale $R_{n,l}(r)$ de l'orbitale atomique avec des nombres quantiques principal n et angulaire l .

Une pseudo fonction d'onde $\phi_l^{PP}(r)$, plus douce (présentant moins de nœuds) est construite à partir de la fonction d'onde (représentant les électrons de valence) $\phi_{n,l}(r)$. $\phi_l^{PP}(r)$ doit satisfaire les conditions suivantes:

- les fonctions $\phi_l^{PP}(r)$ et $\phi_{n,l}(r)$ coïncident à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c :

$$\phi_l^{PP}(r) = \phi_{n,l}(r) \quad r > r_c \quad (3-14)$$

- les valeurs propres de $\phi_l^{PP}(r)$ et $\phi_{n,l}(r)$ sont égales: $\varepsilon_l^{ps} = \varepsilon_l$
- à l'intérieur de cette sphère de rayon r_c , la forme de la fonction $\phi_l^{PP}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations due à l'orthogonalisation des fonctions d'ondes. La figure illustre le tracé d'une pseudo-fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [10]. Pour les grandes valeurs de r le pseudopotentiel se rapproche du potentiel coulombien non écranté de l'ion (figure 3-1).



*Figure 3-1:
Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-
fonction d'onde, par rapport au potentiel et à la
fonction d'onde exacts*

les fonctions d'ondes des électrons de cœur et de valence ne doivent pas se chevaucher. De plus, on suppose que les orbitales associées aux électrons de cœur de différents atomes ne se recouvrent pas. Il est possible de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie. Par exemple, le terme d'échange-corrélation s'écrit.

$$E_{xc}[\rho_c + \rho_v] = E_{xc}[\rho_c] + E_{xc}[\rho_v] \quad (3-15)$$

où ρ_c et ρ_v désignent respectivement les densités électroniques partielles associées aux états de cœur et de valence.

Le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau. On résout ce problème par le concept de conservation de la norme: la densité de charge à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c est la même pour la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle.

$$\int_0^{r_c} dr r^2 [\phi_l^{pp}(r)]^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 [\phi_{n,l}(r)]^2 \quad (3-16)$$

Ces pseudopotentiels à *norme conservée* ont été développés par Trouiller et Martins [11], Hamann [12]. Leurs formulations sont différentes puisque la méthode de Hamann nécessite des rayons de coupure plus petits et des pseudo-fonctions d'onde se rapprochant exponentiellement des fonctions d'onde de valence au-delà de r_c , alors que dans la méthode de Trouiller et Martins l'égalité est imposée pour $r \geq r_c$.

Cependant ces deux approches présentent un coût prohibitif en temps de calcul pour les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique.

Les différentes conditions énumérées ci-dessus utilisent la dépendance angulaire des électrons dans les pseudopotentiels; i.e. dans le développement

$$V_{ps}(r) = \sum_{l,m} \phi_l^{pp}(r) \hat{P}_l \quad (3-17)$$

Où \hat{P}_l est un opérateur de projection sur les harmoniques sphériques $Y_{l,m}$ de moment angulaire l ($p_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$).

2.4- Méthodes de la non-conservation de la norme:

Une autre classe de pseudopotentiels dits «**ultra-mous**» (*ultrasoft potentiels*) développés par Vanderbilt [13] ne respectent pas la conservation de la norme. Dans le schéma proposé par Vanderbilt, les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. Ceci a pour effet de réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée. Malheureusement, ces fonctions d'ondes ne permettent pas de retrouver toute la charge du système, et il est nécessaire d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante. Dans la méthode proposée par Vanderbilt, cette difficulté est contournée en remplaçant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde par la condition:

$$\langle \varphi_i | s(\{\vec{R}_N\}) | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3-18)$$

Où la matrice S dépend des positions des atomes, et est définie comme

$$s(\{\vec{R}_N\}) = I + \sum_{nm,N} q_{nm} |\beta_n^N\rangle\langle \beta_n^N| \quad (3-19)$$

$$\text{avec: } q_{nm} = \int d\vec{r} Q_{nm}(\vec{r}) \quad (3-20)$$

Où I représente la matrice identité, les β_n^N sont les fonctions composées d'une fonction angulaire multipliée par fonction qui s'annulent hors de la région de cœur. Les indices n et m courent sur la courbe totale de ces fonctions. Les fonctions $Q_{nm}(\vec{r})$ sont les fonctions d'augmentation localisées dans la région du cœur. Ces fonctions $Q_{nm}(\vec{r})$ peuvent s'écrire en terme d'une décomposition suivant le moment orbital total L :

$$Q_{nm}(\vec{r}) = \sum_L c_{nm}^L Y_L(\hat{r}) Q_{nm}^{rad}(r) \quad (3-21)$$

Ici, c_{nm}^L représente les coefficients de Clebsch-Gordan, Y_L les harmoniques sphériques et Q_{nm}^{rad} la partie radiale des fonctions d'augmentation.

La densité qui tient compte de cette augmentation est écrite sous la forme

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \left\{ \left| \varphi_i(\vec{r}) \right|^2 + \sum_{nm,N} Q_{nm}^N(\vec{r}) \langle \varphi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \varphi_i \rangle \right\} \quad (3-22)$$

A partir de là, l'énergie totale du système peut être reformulée pour tenir compte de l'utilisation des pseudopotentiels:

$$E_{tot} = \sum_i \langle \varphi_i | \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{NL} \right] | \varphi_i \rangle + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{loc}^{ion}(\vec{r}) + \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{ext} + E_{xc} \quad (3-23)$$

où $V_{NL} = \sum_{nm,N} D_{nm}^0 | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N |$ est la partie non locale du potentiel, D_{nm}^0 est un coefficient qui caractérise cette partie non locale du potentiel, et V_{loc}^{ion} est la partie locale du pseudopotentiel.

On applique le principe variationnel à l'équation (3-23) en tenant compte de la nouvelle définition de la densité de charge. Cela donne les équations de Kohn-Sham qui prennent en compte des conditions d'orthonormalisation généralisées:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i + U_{eff}^{pp}(\vec{r}) + \sum_{nm,l} D_{nm}^N | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}) \quad (3-24)$$

Où $U_{eff}^{pp}(\vec{r})$ est le potentiel effectif local donné par:

$$U_{eff}^{pp}(\vec{r}) = V_{xc}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{loc}^{ion}(\vec{r}) \quad (3-25)$$

Les coefficients D_{nm}^N sont définis par:

$$D_{nm}^N = D_{nm}^0 + \int d^3\vec{r} U_{eff}^{pp}(\vec{r}) Q_{nm}^N(\vec{r}) \quad (3-26)$$

On remarque que, puisque ces coefficients sont définis à partir du potentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'onde, et devront être recalculés à chaque cycle lors de la résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham, cette procédure qui peut être décrite dans la *figure 3-2*.

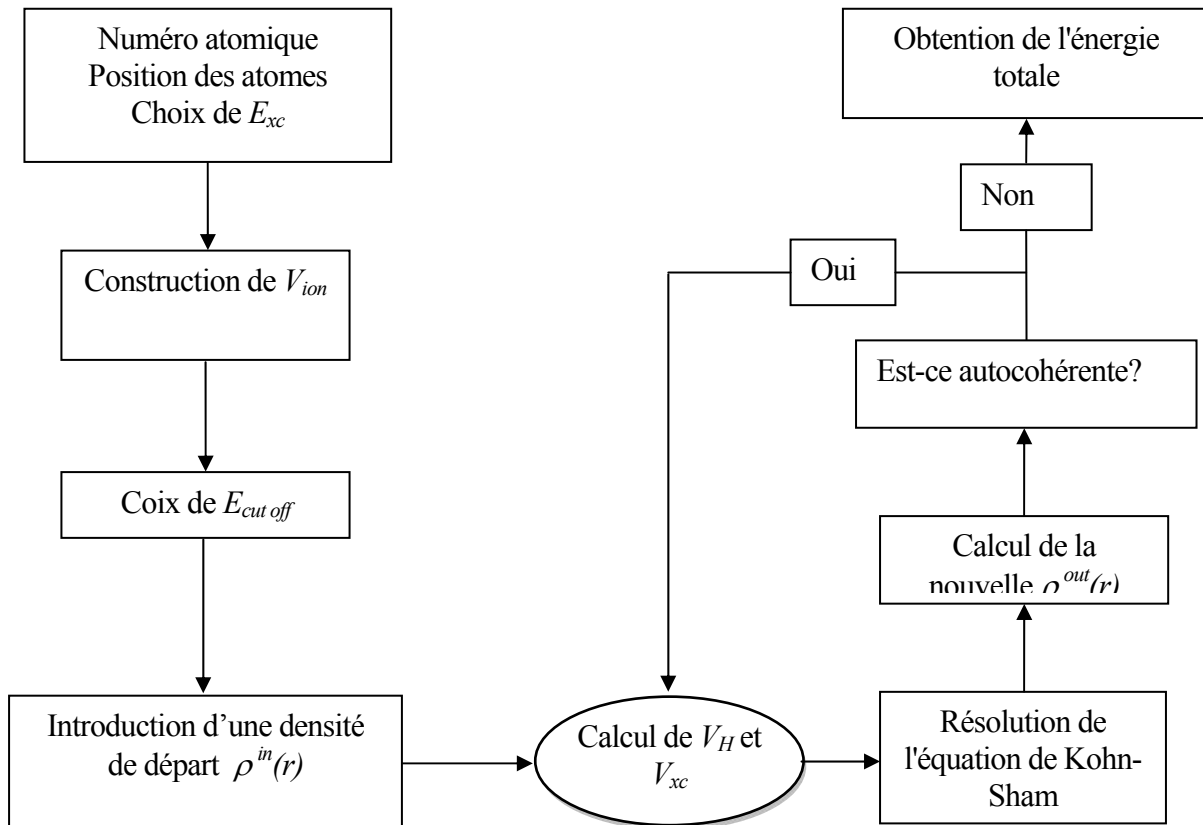


Figure 3-2: Procédure de calcul de l'énergie totale par la méthode des ondes planes et du pseudopotentiel (PW-PP)

Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12** (1975) 3060
 - [2] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. Freeman, Phys. Rev. B **24** (1981) 864
 - [3] P. Blochl, Phys. Rev. B **50**(1994) 17953
 - [4] D. Chadi and M. Cohen, Phys. Rev. B **8**(1973) 5747
 - [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**(1976) 5188
 - [6] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Second Edition, Springer(1999)
 - [7] B. Hetényi et al ,J.Chem.Phys,Vol.**115**(2001)5791
 - [8] H.Aourag, Pseudopotential Method Theory and Practice, Winter College on Computational Condensed Mater Physics, University of Sidi-Bel-abbes 23-31 December 1995
 - [9] M.Ferhat and B.Bouhafs, Pseudopotential: de l'empirique au Premier-Principes Théorie et Application),Summer School on Applied DFT and Simulation Methods, University of Sidi-Bel-abbes, 23-28 Août 2003
 - [10] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev.**116**(1959) 287
 - [11] N. Trouillier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**(1991)1993
 - [12] D. R. Hamann, Phys. Rev. B **40**(1989)2980
 - [13] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**(1990)7892
-

Quatrième chapitre

Résultats et discussions

1. Méthodes de calcul:

Les calculs ont été effectués en utilisant deux méthodes:

- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] implantée dans le code WIEN2k [2], en utilisant deux approximations:

- L'approximation de la densité électronique locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). C'est deux approximations ont été utilisées pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation dans le calcul des propriétés structurales, tandis que dans la détermination des propriétés électroniques, le même potentiel a été évalué grâce à la (EV-GGA) [3], la GGA performée par Engel et Vosko.

- La méthode des pseudopotentiels couplée aux ondes planes (PP-PW) implantées dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software), en employant l'approximation du gradient généralisé (GGA) couplée avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2 Propriétés structurales et élastiques:

2-1 Systèmes binaires MgX (X= S, Te et Se) :(FP-LAPW)

L'effet d'une pression hydrostatique engendre des modifications sur la structure cristalline et les différentes propriétés du matériau. C'est dans ce cadre qu'entre cette partie du travail où on teste l'effet de l'élément VI dans les composés binaires MgX (X= S, Te et Se), en étudiant les propriétés élastiques du système.

Avec le code **Wien2k** basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA), on a pu étudier les propriétés élastiques des composés MgX (X= S, Te et Se) en fonction de la pression. Pour pouvoir le faire, on doit avant tout voir l'existence ou pas de transitions de phases structurales pour chaque composé et cela par la détermination de l'énergie totale en fonction du volume pour chaque phase obtenue.

a- Propriétés structurales et transitions de phases :

L'évolution de l'énergie totale E en fonction du volume de la maille élémentaire est déterminée en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA), par l'ajustement de quelques paramètres, tels que les rayons des sphères (R_{mt} : rayon de muffin-tin) représentant les atomes des composés, l'énergie de séparation entre les états de cœur et de valence, l'énergie de coupure contrôlée par le produit, et le nombre des points K dans la zone de Brillouin (K_{pt}). Les électrons des états 2s, 2p et 3s pour le Mg, 3s et 3p pour le S, 3d, 4s et 4p pour le Se et 4d, 5s 5p pour le Te ont été prisent comme des électrons de valence.

Les paramètres utilisés pour les deux approximations dans le calcul sont comme ainsi : $R_{mt} K_{max} = 8$ pour tous les composés, les R_{mt} sont 1.8, 1.9, 1.95 et 2.2 pour Mg, S, Se et Te respectivement, les K_{pt} sont 43, 47 et 35 pour les phases B3 (ZnS), B1 (NaCl) et B2 (CsCl) respectivement. Tous ces paramètres ont été ajustés de telle sorte à avoir l'énergie la plus minimale du système. Une fois ces paramètres sont déterminés, on procède à l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille en choisissant quelques points (le choix des points est introduit par des pourcentages du volume initial de telle manière à avoir une courbe parabolique). Les courbes de l'énergie sont ensuite fitées selon l'équation d'état (1) de Murnaghan [4].

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

où B_0 est le module de compression, B' sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume à l'équilibre à zéro pression. Le module de compression peut être lié à la deuxième dérivée de l'énergie à volume constant par la relation :

$$B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (2)$$

et la pression est donnée par la relation :

$$P = (B_0 / B'_0) \left((V_0 / V)^{B'_0} - 1 \right), \quad (3-a)$$

$$P = (B_0 / B'_0) \left((a_0 / a)^{3B'_0} - 1 \right) \quad (3-b)$$

L'équation (3-b) est valable pour les structures cubiques, de laquelle on déduit la constante du réseau (a) en fonction de la pression :

$$a(P) = a_0 \left(1 + P (B'_0 / B_0)^{(-1/3B'_0)} \right) \quad (4)$$

Les résultats de la variation de l'énergie totale $E(V)$ des composés en fonction du volume de la maille sont représentés par les *figures 1-a,c ; 2-a ; 3-a*, tandis que ceux de l'enthalpie H , obtenue en utilisant la relation $H = E + PV$, en fonction de la pression sont illustrées par les *figures 1-b,d ; 2-b ; 3-b*. Ces figures représentent les résultats obtenus par la GGA et l'LDA pour le MgS et limités aux ceux de l'LDA pour MgSe et MgTe. Les intersections des courbes d'enthalpie des différentes phases nous donnent la pression de transition de phase P_t de chaque composé. On constate que les deux approximations ont donnés la même phase cristalline B1 comme étant la phase la plus stable pour les deux composés MgS et MgTe avec une légère différences entre les P_t données par les deux approximations. Par contre le MgSe a une phase cristalline stable B3 selon la GGA et B1 selon l'LDA. Cela était attendus vus les travaux présentés par Laks et al [5], qui ont confirmés que pour le MgSe, la phase B1 a une énergie plus basse que celle de phase Wurtzite (B4), de ce fait la phase B1 est considérée comme étant la phase la plus stable pour le MgSe. D'après Chhanda et al [6], les chalcogènes RX (R= Be, Mg, Ca, Ba ; X= S, Se, Te) se cristallisent dans les conditions normales dans la phase B1, excepté le MgTe qui se cristallise dans la phase Zinblende (B3) dans les conditions normales de pressions.

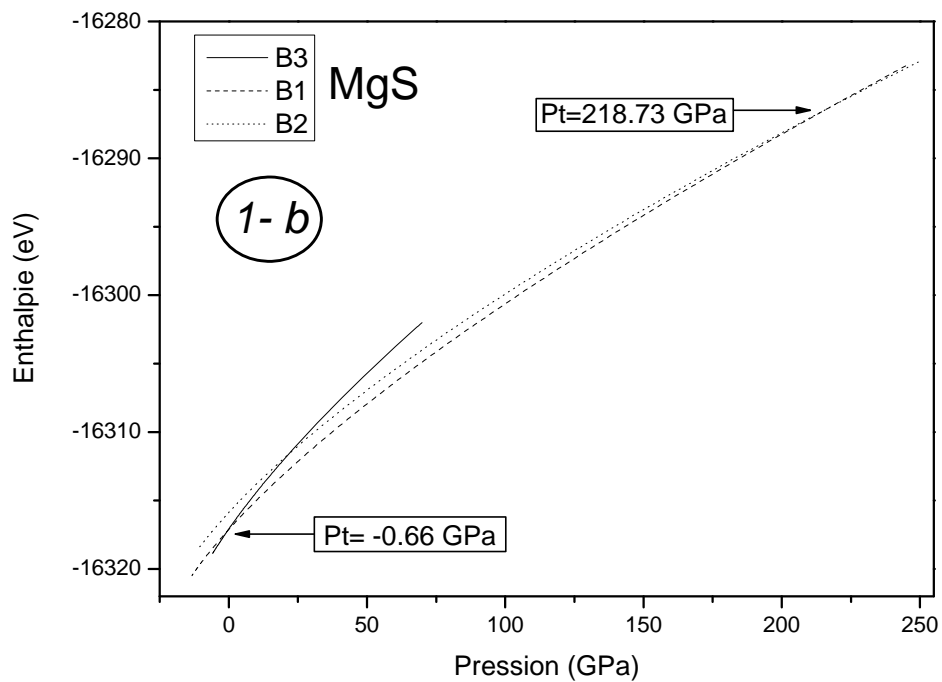
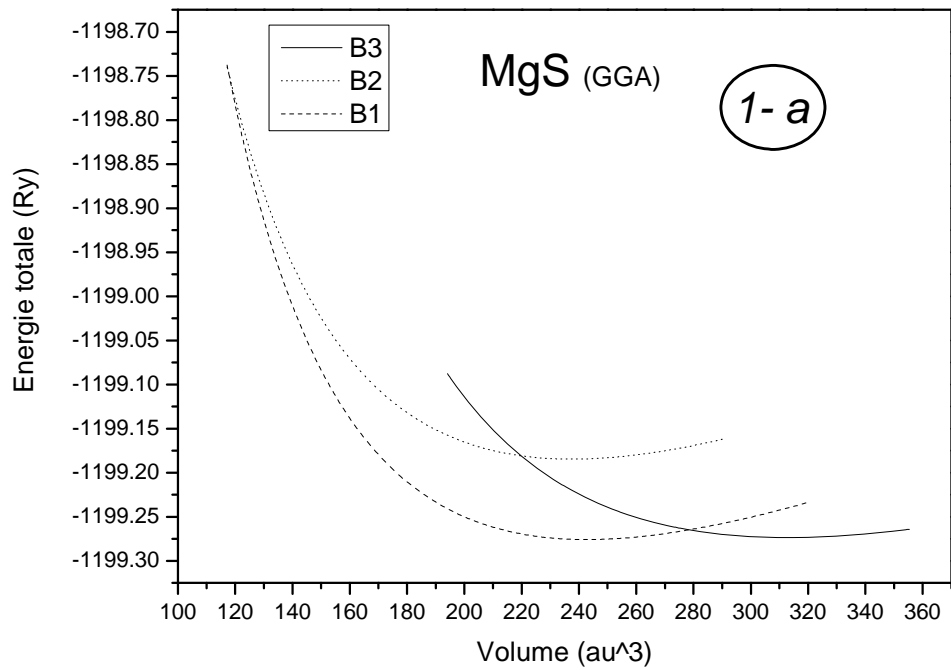


Figure (1-a): Energie totale en fonction du volume de la maille

Figure (1-b): Enthalpie en fonction de la pression. MgS (GGA)

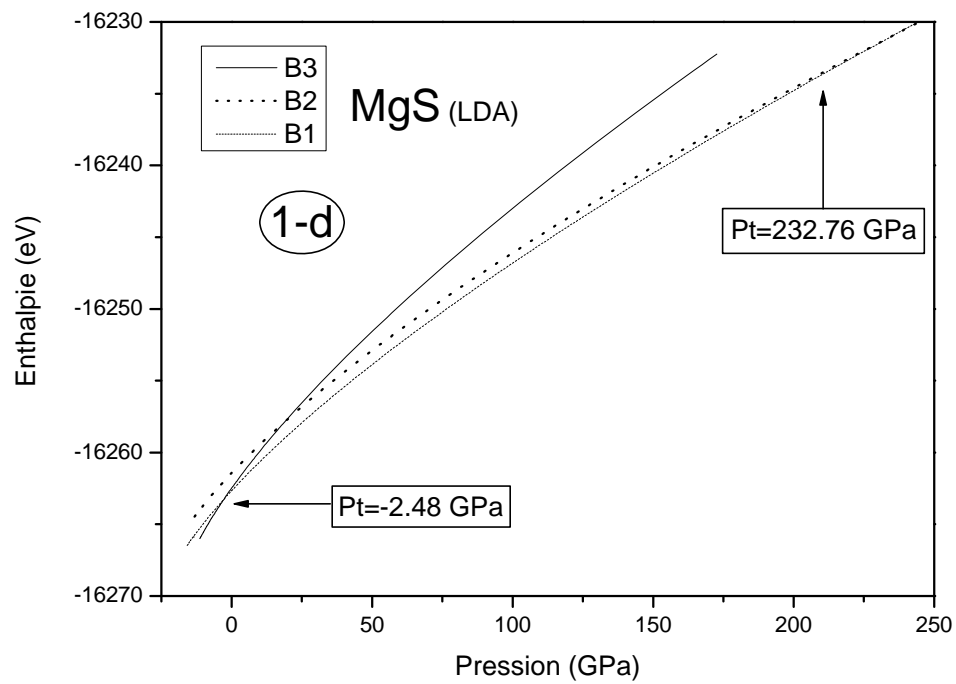
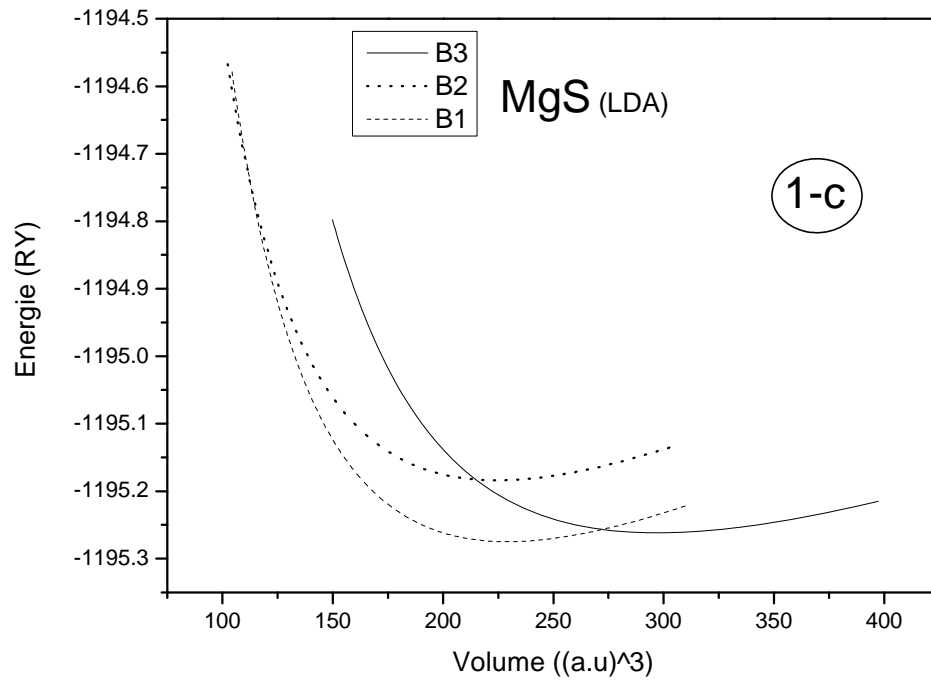


Figure (1-c): Energie totale en fonction du volume de la maille

Figure (1-d): Enthalpie en fonction de la pression. MgS (LDA)

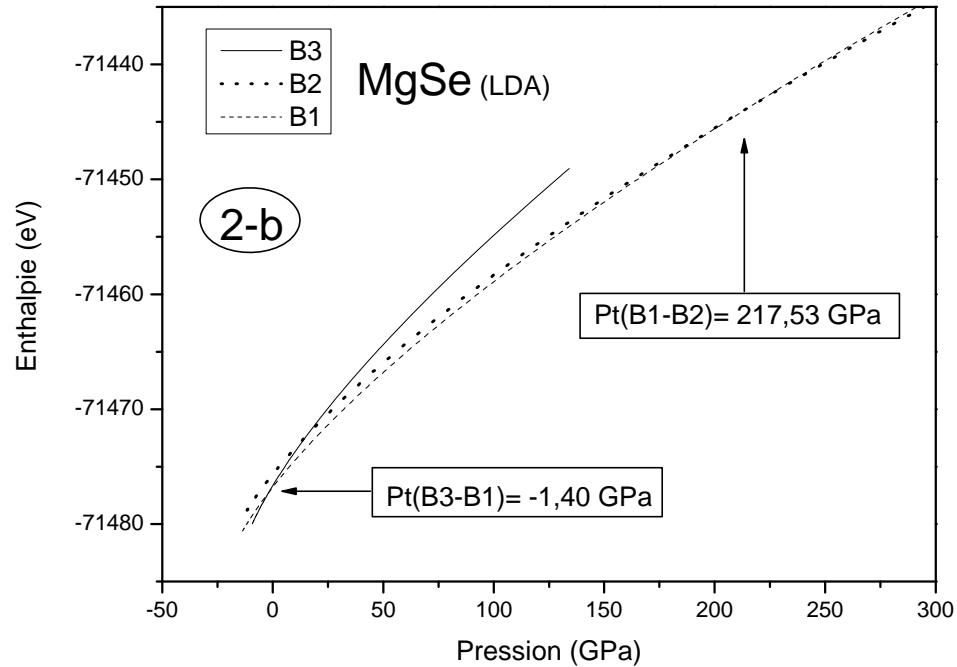
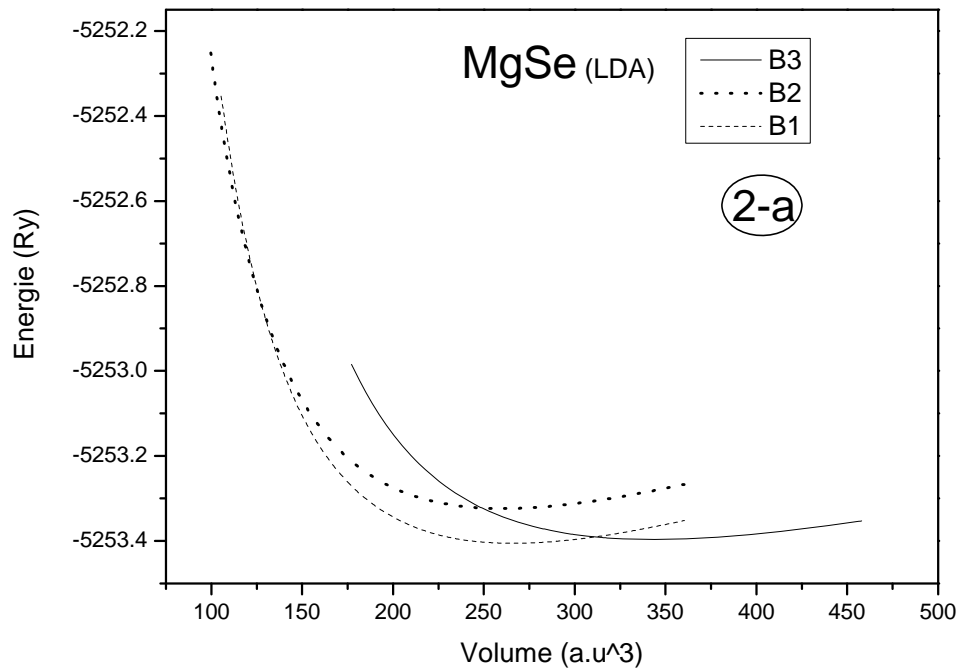


Figure (2-a): Energie totale en fonction du volume de la maille

Figure (2-b): Enthalpie en fonction de la pression. MgSe (LDA)

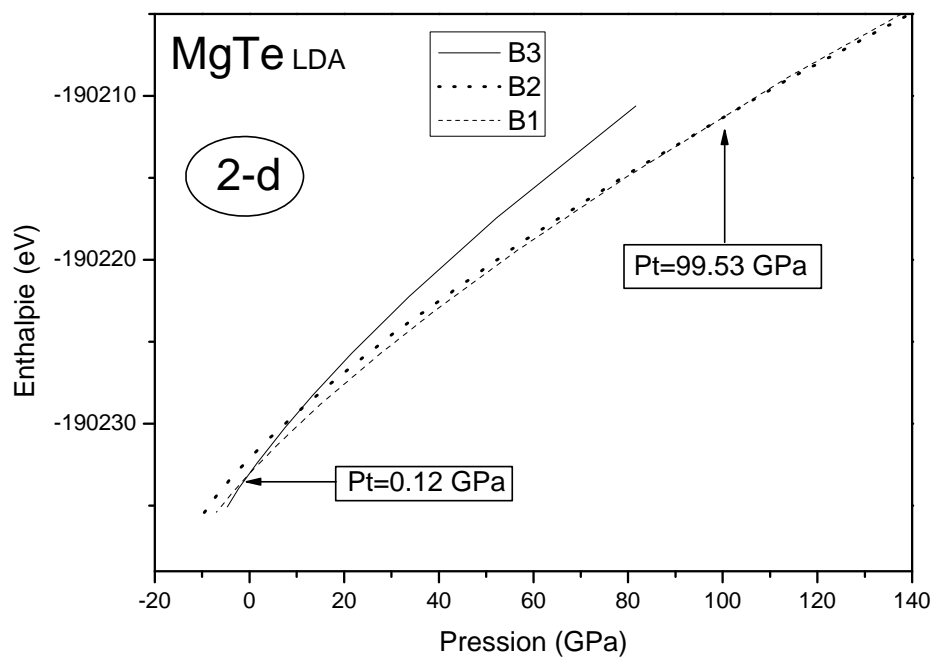
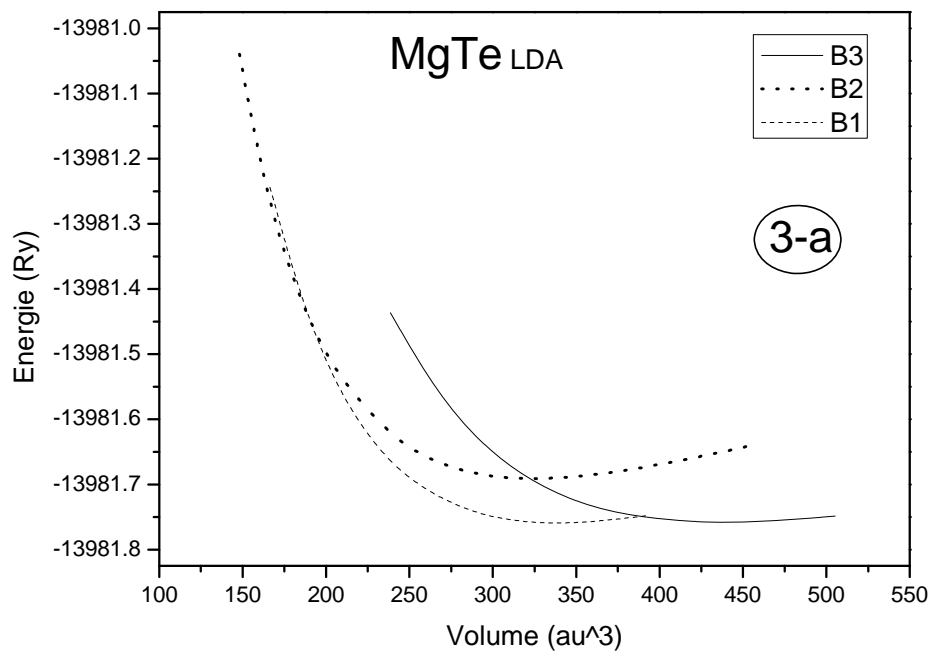


Figure (3-a): Energie totale en fonction du volume de la maille

Figure (3-b): Enthalpie en fonction de la pression. MgTe (LDA)

Le fit des figures 1-a,c ; 2-a ; et 3-a selon l'équation (1) nous a permis de déterminer les paramètres structuraux (a_0 , B_0 $B'=\partial B/\partial P$) à pression nulle représentés dans le tableau-1

Tableau-1: Paramètres structuraux des phases B3, B1 et B2 pour les composés MgX ($X=S, Se$ et Te).

MgS	a_0 (Å)		B_0 (GPa)		B'		P_t (GPa)
	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp	
B3	5.70 ^{cal1}	5.62 ^d 5.66 ^c	56.75 ^{cal1}	61.2 ^a 57.5 ^a 78.96 ^b 60.40 ^b	3.50 ^{cal1}	3.7 ^a 4.06 ^a 3.75 ^b	(B3-B1) -0.66 ^{cal1} -2.48 ^{cal2} 33.7 ^b 1.00 ^b 0.8 ^e
	5.61 ^{cal2}		61.68 ^{cal2}		3.46 ^{cal2}		
	5.612 ^a		67 ^c		3.70 ^c		
	5.584 ^a		60 ^c		4.15 ^c		
	5.615 ^a		61 ^c		4.44 ^c		
	5.622 ^a				3.98 ^c		
	5.46 ^b						
	5.73 ^b						
	5.64 ^c						
	5.58 ^c						
	5.61 ^c						
B1	5.24 ^{cal1}	5.19 ^d 5.203 ^e 5.201 ^e	74.34 ^{cal1}	79.8 ^e 76.0 ^e 81.4 ^e	3.44 ^{cal1}	3.71 ^e 4.0 ^e 3.57 ^e	(B1-B2) 218.73 ^{cal1} 232.76 ^{cal2} 158 ^g 255.5 ^f 158 ^f 200.25 ^f 230.7 ^f 167 ^h 200.3 ^h 172 ^h
	5.13 ^{cal2}		88.00 ^{cal2}		3.33 ^{cal2}		
	5.142 ^a		82.8 ^a		3.98 ^a		
	5.135 ^a		77.7 ^a		3.5 ^a		
	5.16 ^b		81.9 ^b		4.03 ^b		
	5.30 ^b		72.00 ^b		3.66 ^e		
	5.22 ^e		76.36 ^e		3.30 ^c		
	5.18 ^c		80 ^c		4.06 ^c		
	5.14 ^c		81 ^c		3.89 ^c		
	5.19 ^c		92 ^c		4.06 ^c		
			82 ^c				
B2	3.28 ^{cal1}		74.79 ^{cal1}		3.17 ^{cal1}	5.619 ^f 3.71 ^f 4.0 ^f 3.57 ^f	
	3.21 ^{cal2}		82.91 ^{cal2}		3.23 ^{cal2}		
	3.18 ⁱ		72.45 ^f		5.615 ^f		
	3.2729 ^f		70.27 ^f		4.05 ^f		
	3.278 ^f		63.0 ^f		4.18 ^f		
	3.996 ^f				5.622 ^f		
					5.620 ^f		

nos calculs : ^{cal1}(GGA), ^{cal2}(LDA)

^a [7], ^b [8], ^c[9] ^d [10] ^e [11]

^f [12] ^g [13], ^h [14], ⁱ [15]

MgSe	a_0 (Å°)		B_0 (GPa)		B'		P_t (GPa)
	Theo	Exp	Theo		Theo		
B3	6.02 ^{cal1}	5.89 ^b	40.32 ^{cal1}	47 ^a	3.78 ^{cal1}	4.0 ^a	(B3-B1) 0.33 ^{cal1} -1.40 ^{cal2} 0.7 ^f
	5.88 ^{cal2}		50.87 ^{cal2}	49 ^b	3.53 ^{cal2}	3.75 ^b	
	5.873 ^a		54 ^b	4.27 ^b			
	5.92 ^b		50 ^b	4.02 ^b			
	5.89 ^b		47.8 ^e	4.04 ^e			
	5.88 ^b						
B1	5.50 ^{cal1}	5.40 ^c 5.463 ^e 5.46 ^b	58.78 ^{cal1}	65 ^b	3.91 ^{cal1}	3.90 ^b	(B1-B2) 205.35 ^{cal1} 217.53 ^{cal2} 170 ^j 175 ^j 429 ^j
	5.40 ^{cal2}		71.98 ^{cal2}	74 ^b	3.34 ^{cal2}	3.52 ^b	
	5.46 ^c		68 ^b	4.15 ^b			
	5.518 ^d		65.4 ^e	4.14 ^e			
	5.504 ^e		62.7 ^a	4.2 ^a			
	5.406 ^f		65.7 ^g	3.75 ^g			
	5.420 ^h		68.12 ⁱ	4.08 ⁱ			
B2	3.46 ^{cal1}		59.50 ^{cal1}	62.5 ^e	3.26 ^{cal1}	4.10 ^e	
	3.38 ^{cal2}		68.96 ^{cal2}	63.68 ^h	3.28 ^{cal2}	4.04 ⁱ	
	3.4359 ^c						
	3.4359 ^e						
	3.44 ⁱ						

nos calculs: ^{cal1}GGA, ^{cal2}LDA, ^a[16], ^b[17], ^c[7], ^d[8], ^e[18], ^f[19], ^g[15], ^h[20], ⁱ[21], ^j[14].

MgTe	a_0 (Å°)		B_0 (GPa)		B'		P_t (GPa)
	Theo	Exp	Theo		Theo		
B3	6.52 ^{cal1}	6.36 ^b 6.28 ^c 6.35 ^d 6.42 ^d	36.58 ^{cal1}	37.6 ^a	3.28 ^{cal1}	3.79 ^b	(B3-B1) 1.27 ^{cal1} 0.12 ^{cal2} 1.0 ^g
	6.37 ^{cal2}		40.95 ^{cal2}	38.0 ^f	3.39 ^{cal2}	3.96 ^b	
	6.36 ^a		3.89 ^b				
	6.37 ^a		3.96 ^f				
	6.39 ^b						
	6.44 ^b						
	6.38 ^b						
	6.36 ^b						
B1	6.00 ^{cal1}	6.02 ^b	47.78 ^{cal1}	53.3 ^a	3.30 ^{cal1}	4.35 ^b	(B1-B2) 91.18 ^{cal1} 99.53 ^{cal2} 69.6 ^h 190.8 ^h 101.8 ^h 176 ^h
	5.85 ^{cal2}		58.08 ^{cal2}	51 ^b	3.33 ^{cal2}	4.04 ^b	
	5.84 ^a		54 ^b	4.10 ^b			
	5.85 ^a		52 ^b	3.58 ^e			
	5.90 ^b		50.18 ^e	4.04 ^f			
	5.92 ^b		54.5 ^f				
	5.86 ^b						
	5.9242 ^f						
B2	3.72 ^{cal1}	3.60 ^e	46.87 ^{cal1}	44.2 ^e	3.43 ^{cal1}	5.87 ^e	
	3.64 ^{cal2}		50.21 ^{cal2}	49.5 ^f	3.64 ^{cal2}	4.20 ^f	
	6.6826 ^f						

nos calculs : ^{cal1}(GGA), ^{cal2}(LDA), ^a [7], ^b[17], ^c [23], ^d [24], ^e [16], ^f[18], ^g [19], ^h [14]

Le tableau 1 illustre les résultats des deux approximations GGA et LDA concernant la constante à l'équilibre a_0 , le module de compression B_0 , et la dérivée B'_0 du module de compression pour la phase zinc-blende, la phase NaCl et la phase CsCl à zéro pression pour

tous les composés MgX (X=S, Se, Te). D'après ce tableau on peut remarquer que les valeurs calculées de a_0 par l'LDA pour ces composés dans la phase B3 sont en très bon accord avec les données expérimentales avec une légère sous-estimation pour le MgS et le MgSe et une faible surestimation pour le cas du MgTe, comparés respectivement par rapport à [10] et [17], tandis que celles de la GGA sont surestimées. La même situation, on la rencontre pour la phase B1, avec une exception pour le MgTe et MgSe où on trouve respectivement que le résultat donné par la GGA et l'LDA est en bon accord avec [17] et [21].

Pour le module de compression B_0 dans les différentes phases B3, B1 et B2 et en absence de données expérimentales disponibles pour le cas du MgSe et MgTe, nos valeurs sont comparées à des données théoriques. On trouve que les valeurs obtenues par la GGA ou l'LDA coïncident en général avec les données citées dans le tableau, de telle sorte qu'on ne peut trancher qu'elle approximation est la meilleure pour nos composés. La même remarque peut être faite pour la dérivée du module de compression.

Pour les pressions de transitions P_t , les valeurs obtenues par les deux approximations pour la transition B3-B1 du MgS sont différentes en signe et en valeur par rapport à celles des références [8, 11]. Par contre les résultats de la transition B1-B2 sont cadrées par la valeur minimale 158 GPa [14] et la valeur maximale 255.5 GPa [12]. La même chose peut être constater pour les deux autres composés MgSe et MgTe pour la transition B1-B2. Pour la transition B3-B1 de ces deux composés, et à part le cas du MgS, on voit que les valeurs obtenues par la GGA sont plus proches aux données de [16] et [18] que celles de l'LDA. Cela rejoint les résultats de Duman et al [17] obtenues par un calcul basé sur la méthode des pseudopotentiels, que B1 est la phase la plus stable pour le MgS et le MgSe, excepté le MgTe qui a montré une stabilité dans la phase de type NiAs. De leur côté Rached et al [24] ont trouvés que le MgTe se cristallise dans la phase Wurtzite (B4) dans les conditions normales. Le même résultat trouvé par Yuan et Ding [9] que le MgS est plus stable dans la phase B1 par, par un calcul ab-initio en utilisant la méthode PP-PW (code CPMD).

b- Propriétés élastiques :

L'étude des propriétés élastiques de ces composés est obtenue par la détermination des constantes élastiques (C_{ij}) basées sur l'estimation des composantes du tenseur de déformation $\tilde{\epsilon}$ pour les petites contraintes. Vu que les structures cubiques n'ont que trois constantes élastiques indépendantes à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} , donc on doit avoir trois équations pour pouvoir déterminer toutes les constantes. Ces équations sont développées à partir de trois déformations : hydrostatique, tétragonale et rhomboédrique.

La première déformation c'est à dire la déformation hydrostatique nous permet de calculer le module de compression B, qui est lié aux constantes élastiques par l'équation :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (5)$$

La deuxième équation nécessite une déformation tétragonale à volume constant, où on écrit le tenseur des déformations sous la forme:

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\varepsilon)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

L'application de cette tension change l'énergie totale de sa valeur initiale qui devienne sous la forme :

$$E(\varepsilon) = (C_{11} - C_{12})3V_0\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \quad (7)$$

Où V_0 est le volume de la maille unitaire (élémentaire).

Finalement, une déformation rhomboédrique pour ce dernier type de déformation, on a utilisé le tenseur donné sous la forme :

$$\vec{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

D'où l'énergie totale $E(\varepsilon)$ s'écrit sous la forme:

$$E(\varepsilon) = \frac{V_0}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3) \quad (9)$$

Ces trois équations forment l'ensemble d'équations qu'on a besoin pour déterminer les constantes élastiques.

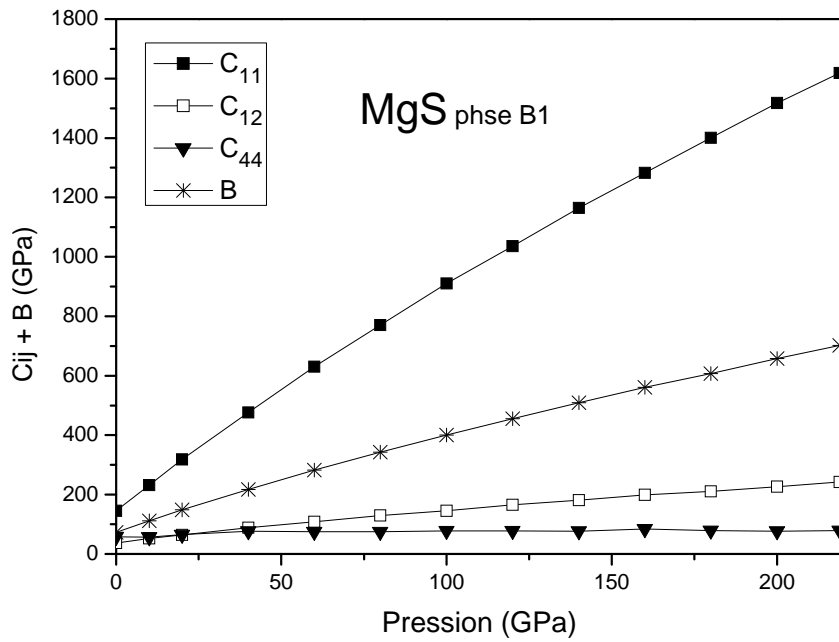
Les résultats de nos calculs des C_{ij} ainsi que le module de compression B, en fonction de la pression sont représentés par les figures 4-6. Ces courbes sont limités pour la phase B1 vue l'intervalle de pression négatif ou par fois très faible de la phase B3. Les résultats des calculs des C_{ij} et B à pression nulle obtenue en utilisant la GGA et LDA sont illustrés dans le *tableau 2* avec comparaison à d'autres données théoriques disponibles.

Tableau 2: Les Cij et B pour les composés MgX dans les phases B1

	C ₁₁ (GPa)		C ₁₂ (GPa)		C ₄₄ (GPa)		B (GPa)	
	Calc	Autr	Calc	Autr	Calc	Autr	Calc	Autr
MgS	144.93 ^{cal1}	172.4 ^a	37.11 ^{cal1}	24.9 ^a	57.88 ^{cal1}	116 ^a	73.04 ^{cal1}	74.1 ^a
	161.66 ^{cal2}	228.2 ^a	42.93 ^{cal2}	105.4 ^a	55.46 ^{cal2}	99.3 ^a	82.50 ^{cal2}	85.2 ^a
		183.4 ^a		34.9 ^a		69 ^a		81 ^a
		104 ^a		75 ^a		130 ^a		76 ^a
		113 ^a		81.3 ^a		145 ^a		82.8 ^a
		183.45 ^b		34.92 ^b		69.01 ^b		85 ^a
								92 ^a
							77.7 ^a	
MgSe	111.21 ^{cal1}	148.1 ^a	34.29 ^{cal1}	24.1 ^a	36.54 ^{cal1}	79.3 ^a	59.93 ^{cal1}	65.4 ^a
	133.32 ^{cal2}	209.1 ^a	34.30 ^{cal2}	31.3 ^a	49.76 ^{cal2}	74.4 ^a	67.31 ^{cal2}	65.7 ^a
		84 ^a		61 ^a		56.4 ^a		65.4 ^a
		93.1 ^a		65.7 ^a		60 ^a		65 ^a
		118 ^a		42 ^a		74.37 ^b		68.3 ^a
		159.6 ^a		43 ^a		44.4 ^c		68 ^a
		209.07 ^b		31.32 ^b		56 ^d		75 ^a
		117 ^c		36 ^c				62.7 ^a
		118 ^d		42 ^d				68 ^a
MgTe	103.17 ^{cal1}	93.3 ^a	25.53 ^{cal1}	17.6 ^a	25.80 ^{cal1}	10.2 ^a	51.41 ^{cal1}	43.8 ^a
	106.93 ^{cal2}	124.2 ^a	25.73 ^{cal2}	65.9 ^a	23.12 ^{cal2}	65.9 ^a	52.80 ^{cal2}	50.8 ^a
		82.8 ^a		25.7 ^a		38.9 ^a		54.5 ^a
		82.81 ^b		25.73 ^b		38.96 ^b		51 ^a
								56.9 ^a
								52 ^a
								48.6 ^a
							53.3 ^a	
							52.2 ^a	
							52.9 ^a	

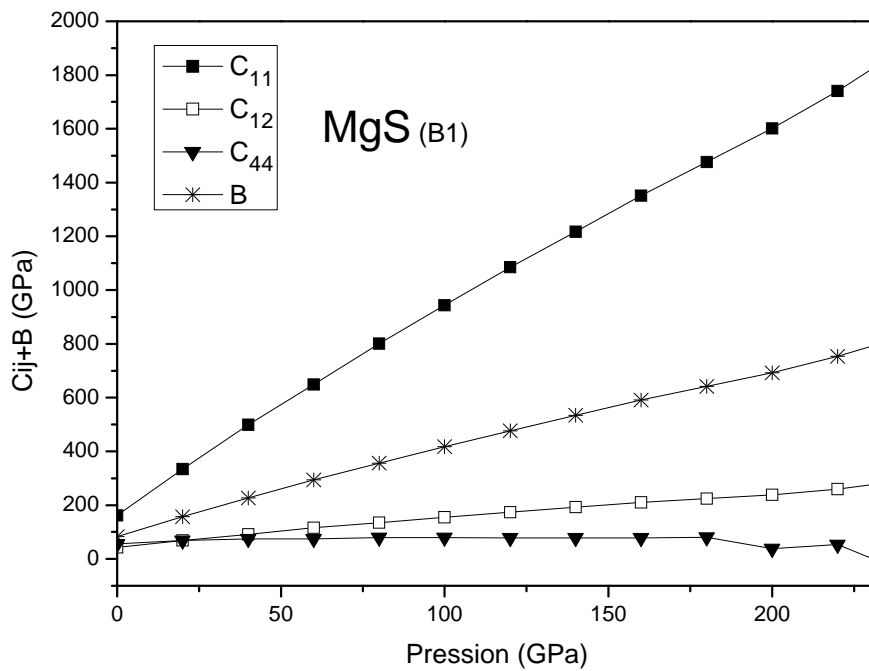
Nos calculs : ^{cal1} GGA, ^{cal2} LDA ; ^a [14], ^b [13], ^c [25], ^d [26]

Nous remarquons d'après ce tableau que ces résultats révèlent que les valeurs de ces constantes élastiques à pression nulle, obtenues par l'LDA se rapprochent mieux à celles expérimentales reportées dans ce même tableau que celles obtenus par la GGA. Pour cette raison, on a reportés la variation des C_{ij} pour les deux approximations (GGA et LDA) uniquement pour le MgS à titre indicatif (figures 4 a-b). Pour les deux autres composés, cette représentation graphique est limitée uniquement aux résultats obtenus par l'LDA, figures 5-6.



Figures -4-a

Constantes élastiques en fonction de la pression pour MgS (GGA)



Figures -4-b

Constantes élastiques en fonction de la pression pour MgS (LDA).

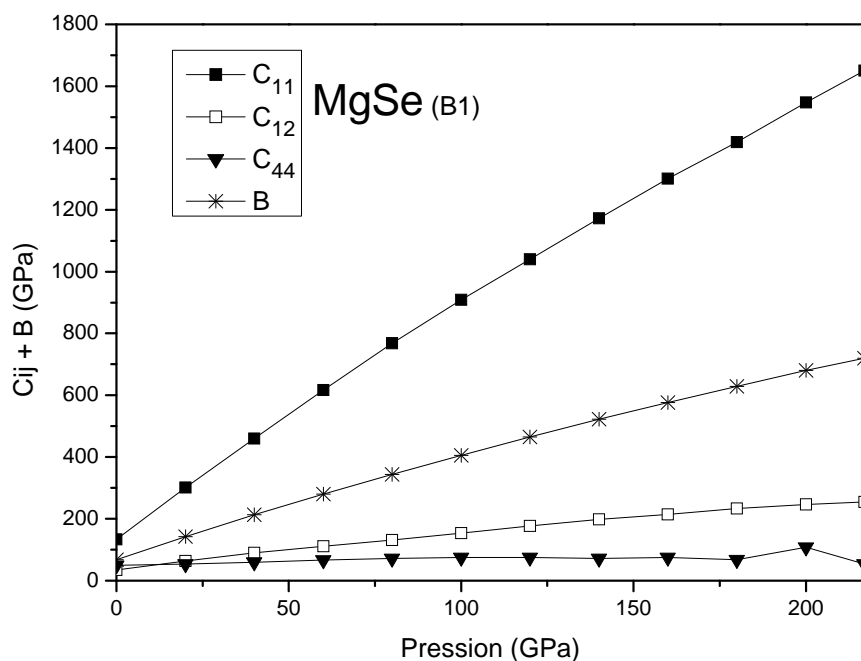
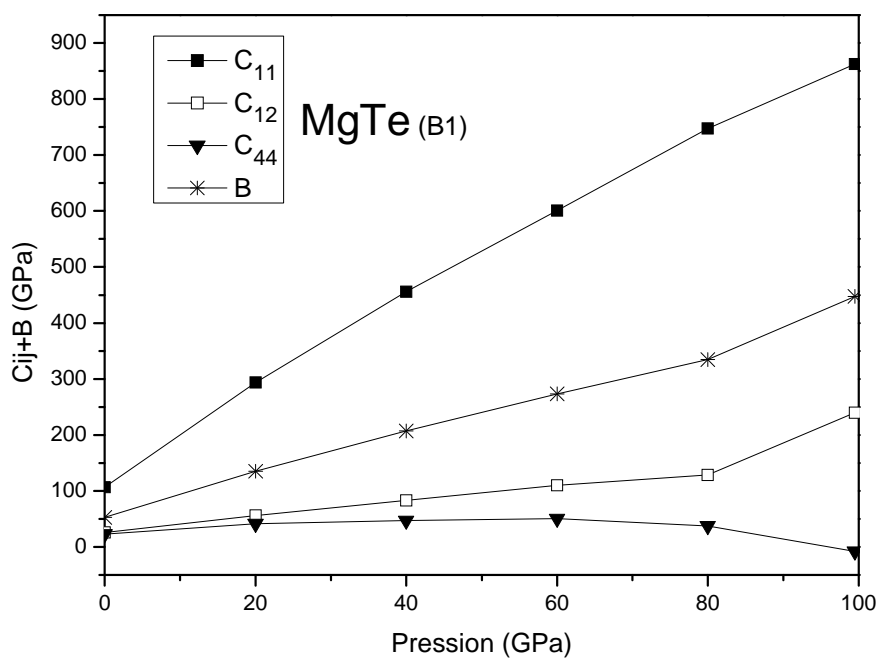


Figure -5

Constantes élastiques en fonction de la pression pour MgSe (LDA).



Figures - 6

Constantes élastiques en fonction de la pression pour MgTe (LDA)

D'après ces courbes, on constate que les C_{11} , C_{12} et B exhibent un comportement croissant et presque linéaire en fonction de la pression. Alors que le C_{44} semble rester insensible à l'effet de la pression.

La dépendance des constantes élastiques en fonction de la pression est donné par les expressions (10-12) obtenues par un fitage linéaire.

$$\begin{array}{ll}
 \text{MgS:} & \text{(GGA)} & \text{(LDA)} \\
 C_{11}= & 197.50+6.72p & C_{11}= 210.19+7.06p \\
 C_{12}= & 48.01+0.92p & C_{12}= 52.86+0.97p \\
 C_{44}= & 64.89+0.09p & C_{44}= 74.53-0.04p \\
 B= & 97.84+2.86p & B= 105.54+3.00p
 \end{array} \tag{10}$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{MgTe:} & \text{(GGA)} & \text{(LDA)} \\
 C_{11}= & 103.36+7.68p & C_{11}= 182.79+6.93p \\
 C_{12}= & 25.39+1.21p & C_{12}= 46.53+1.02p \\
 C_{44}= & 24.72+0.48p & C_{44}= 56.40+0.11p \\
 B= & 51.38+3.37p & B= 91.95+2.99p
 \end{array} \tag{11}$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{MgSe:} & \text{(GGA)} & \text{(LDA)} \\
 C_{11}= & 182.95+5.75p & C_{11}= 123.33+7.94p \\
 C_{12}= & 46.51+0.90p & C_{12}= 28.74+1.30p \\
 C_{44}= & 48.59+0.18p & C_{44}= 32.46+0.19p \\
 B= & 91.99+2.52p & B= 60.27+3.51p
 \end{array} \tag{12}$$

On remarque aussi que dans cette phase structurale (B1), les constantes élastiques augmentent en allant du MgTe vers MgSe et MgS chose qui s'accorde bien d'une part avec la diminution du paramètre du réseau ($a(\text{MgS}) < a(\text{MgSe}) < a(\text{MgTe})$), et d'autre part avec les liaisons chimiques qui sont plus fortes dans le composé MgS, à cause de la différence de l'électronégativité des éléments S, Se et Te qui est respectivement égale à 2.58, 2.55 et 2.10 selon l'échelle de Pauli[27].

L'évolution des constantes élastiques en fonction de pression, confirme bien la stabilité mécanique de la phase structurale étudiée (B1). Puisque d'après les figures 8-10 représentant les inéquations de stabilité [28] ($C_{11}+2C_{12}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}-C_{12} > 0$) en fonction de la pression sont bien vérifiées. Sauf ici on peut noter qu'en utilisant l'LDA, le C_{44} qui est l'une des conditions de stabilité mécanique, devient nul pour le cas MgS et MgTe pour des pressions critiques P_c inférieure à P_t obtenue par voie thermodynamique (enthalpie H) voir tableau 1. Ce qui implique mécaniquement qu'on est peut être dans une autre phase structurale qui est probablement la (B2).

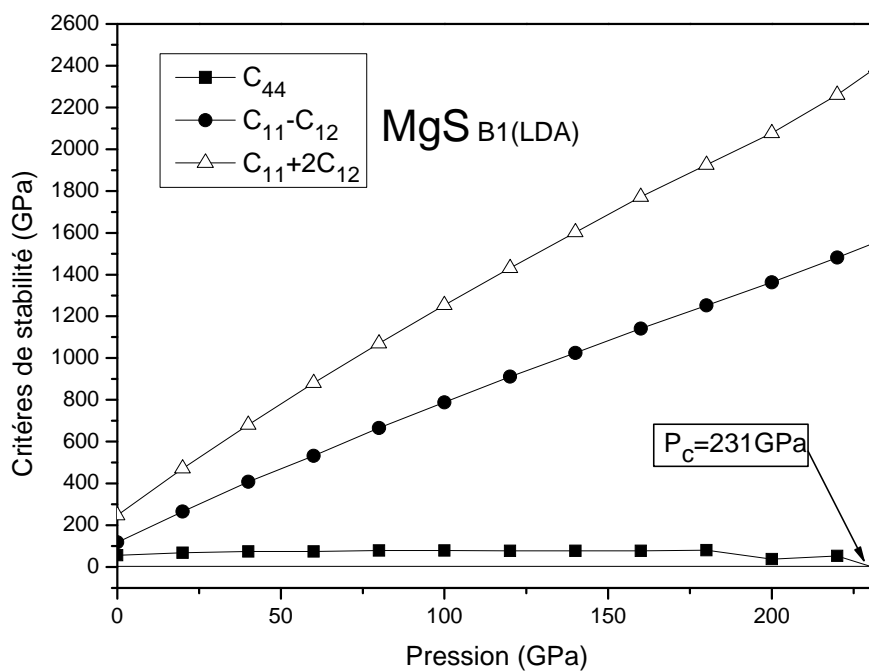


Figure 7 : Critères générales de stabilité pour le MgS (B1)(LDA)

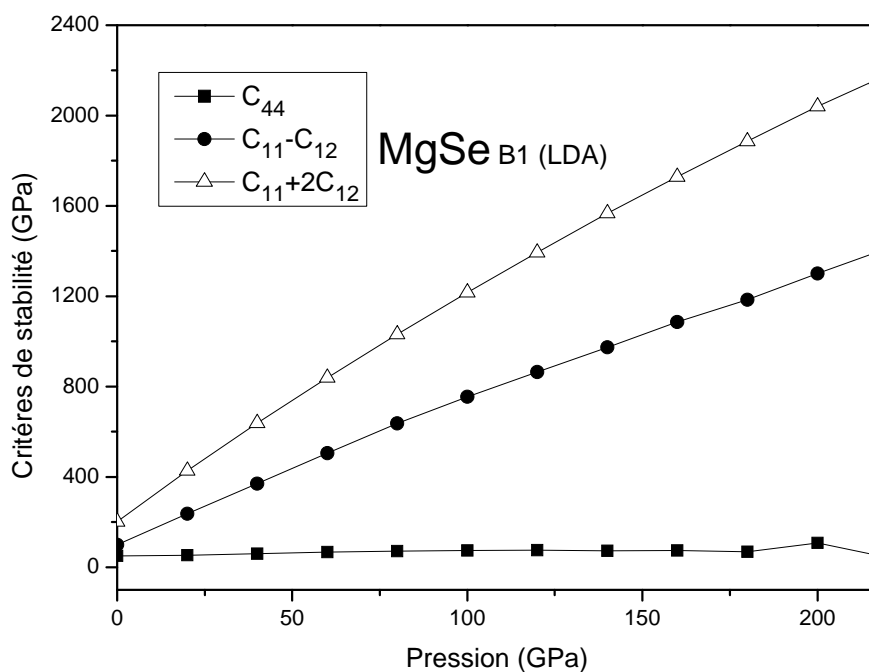


Figure 8 : Critères générales de stabilité pour le MgSe (B1)(LDA)

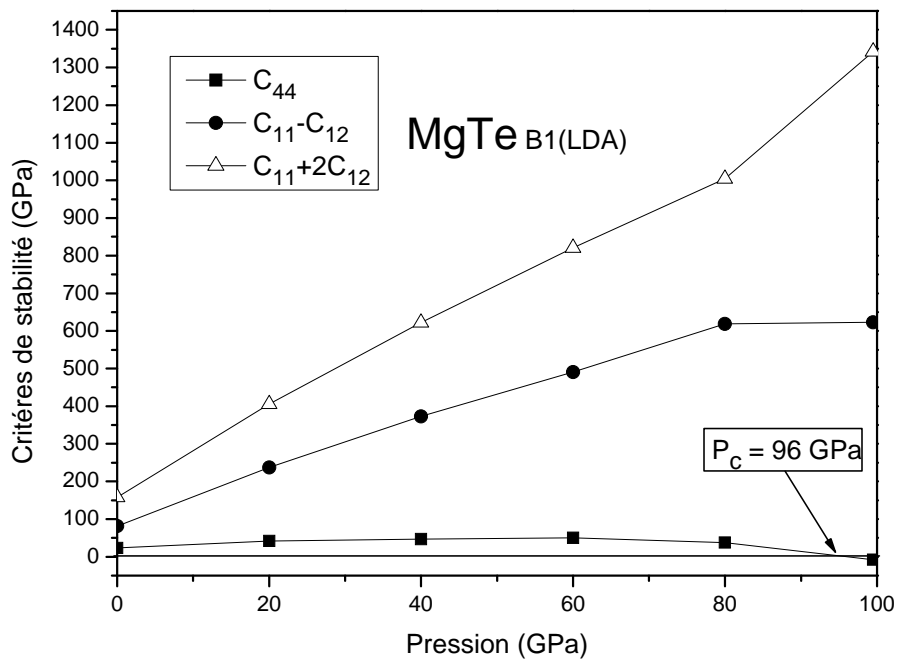


Figure 9 : Critères générales de stabilité pour le MgTe (B1)(LDA)

2-2 Systèmes binaires MgS et ZnS: (méthode PP-PW)

a- Propriétés structurales et transitions de phases :

Dans cette partie du travail, les composés binaires étudiés cette fois ci contiennent le même élément (VI) avec l'élément (II) différent : un du groupe IIA et l'autre du groupe IIB en l'occurrence MgS et ZnS. La méthode de calcul utilisée est celle du PP-PW implémentée dans le code CASTEP, en employant l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[29]. L'énergie électronique d'échange-corrélation a été traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PW91) développée par Perdew et al [30]. Les interactions des d'électrons avec le cœur de l'ion ont été présentées par un pseudopotentiel à norme conservée pour tous les atomes. L'énergie cutoff de la base des ondes planes a été égale à 660 eV pour le ZnS et 500 eV pour le MgS. En se basant sur la méthode de Monkhorst-paquet, on a utilisé $8 \times 8 \times 8$ K-points dans la zone de Brillouin pour tous les cas. Ces paramètres étaient suffisants à mener bien l'énergie totale à converger. Grâce à cette méthode, on a pu calculer les propriétés élastiques des composés ZnS et MgS, et pour pouvoir le faire on doit avant tout déterminer les transitions de phase possibles pour chaque composé.

Nos calculs de l'énergie totale E en fonction du volume de la maille sont effectués en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [4]. Les résultats de $E(V)$ obtenus sont reportés par les figures 10-a et 11-a, et ceux de l'enthalpie H en fonction de la pression $H(P)$ sont illustrés par les figures 10-b et 11-b. Ces courbes nous permettent de tirer en fin de compte les pressions P_t de transition de phase. Les variations de $E(V)$ et $H(P)$ indiquent bien que les deux composés ZnS et MgS se cristallisent dans la phase cubique zinc-blende (B3) à pression ambiante et subissent une transition de phase sous pression vers la structure du type NaCl (B1). Pour chaque composé nous avons calculé l'énergie totale dans les deux phases B3 et B1 en changeant le volume de la cellule unitaire de $1.11V_1$ à $0.91V_1$ pour ZnS et $1.016V_2$ à $0.79V_2$ pour les MgS où V_1 , V_2 sont respectivement les données expérimentales du volume à l'équilibre qui est pris égal à 39.58 \AA^3 [31] et 45.066 \AA^3 [3] dans la phase B3.

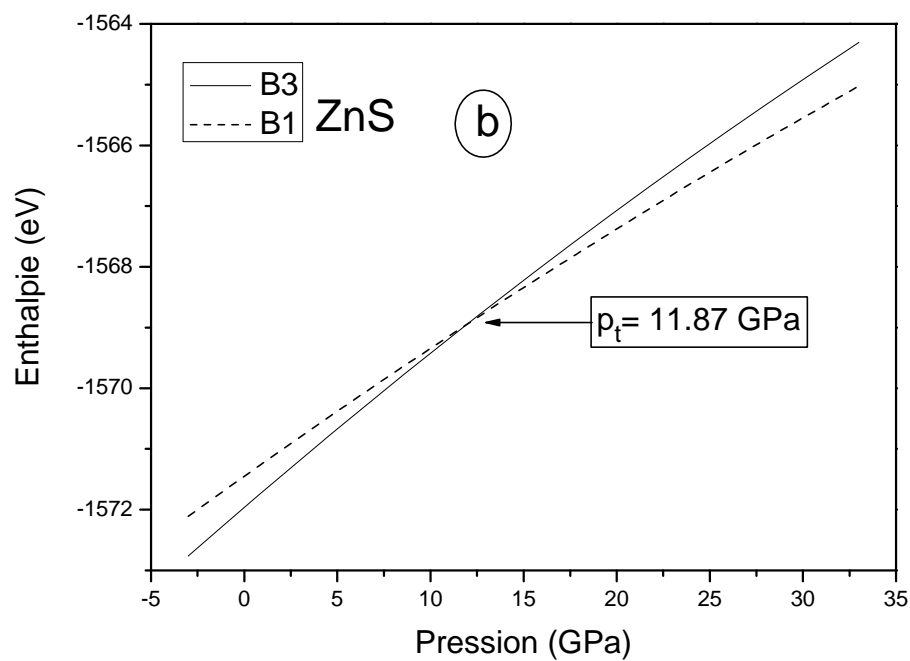
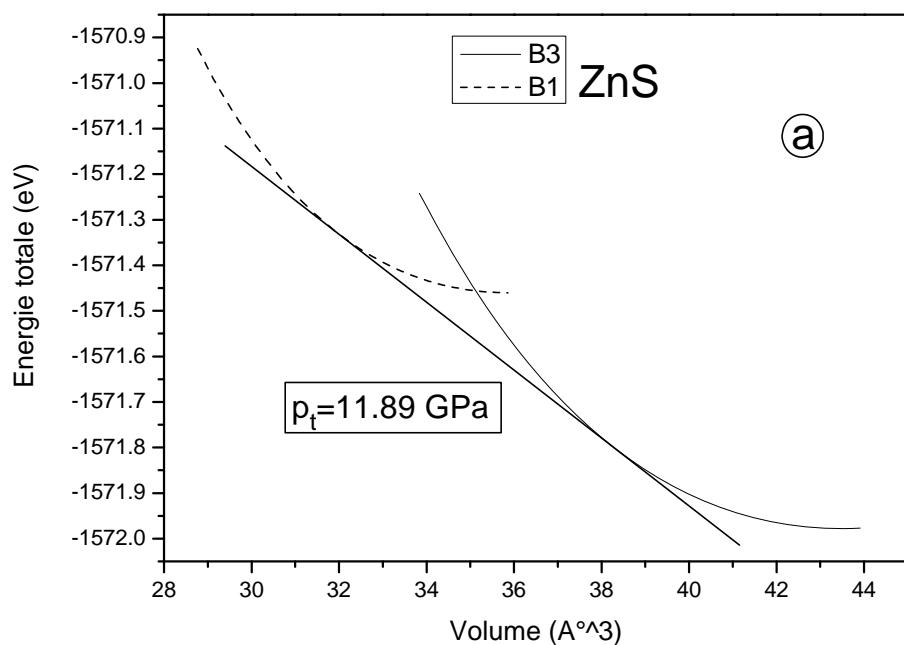


Figure (10-a): Energie totale en fonction du volume de la maille

Figure (10-b): Enthalpie en fonction de la pression

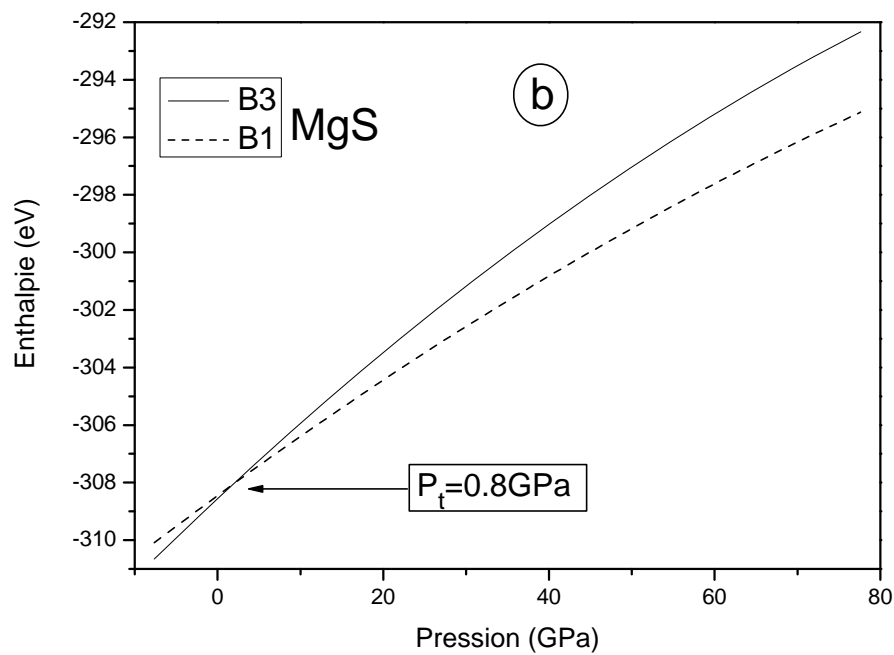
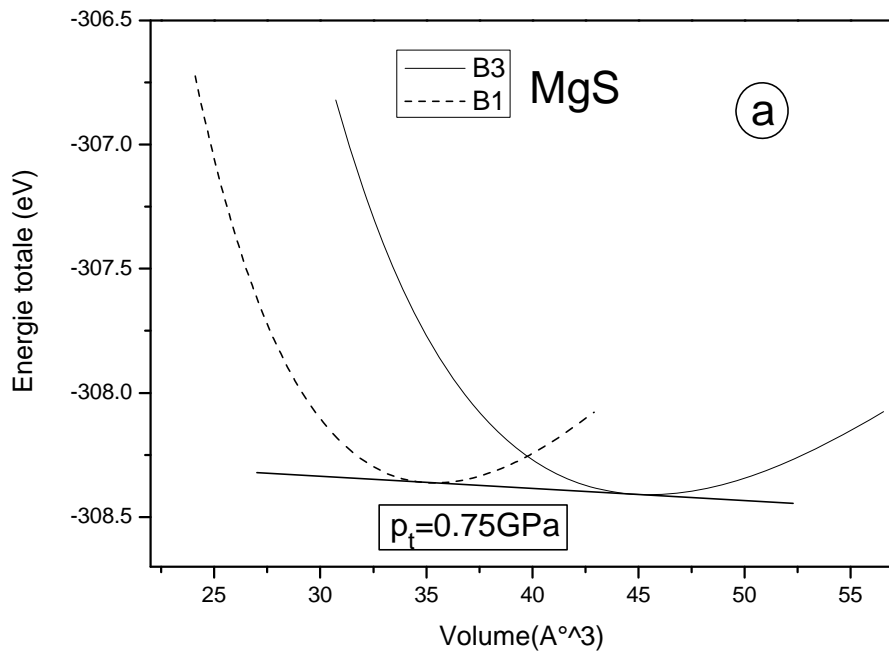


Figure (11-a): Energie totale en fonction du volume de la maille

Figure (11-b): Enthalpie en fonction de la pression

En fittant l'énergie totale selon l'équation (1) de Murnaghan, on peut tirer les paramètres d'équilibre : constante du réseau a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B' . Ces résultats obtenus sont groupés dans le tableau-3 en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Tableau 3: Paramètres structuraux des phases B3 et B1 pour les composés YS (Y=Zn et Mg) comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Composé	Phase B3		Phase B1		Pt(GPa (B3-B1))	
	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp
ZnS						
a_0 (Å)	5.60 ^{cal} 5.58 ^a 5.39 ^a 5.35 ^a 5.335 ^b 5.394 ^b	5.41 ^a 5.409 ^b	5.24 ^{cal} 5.09 ^a 5.21 ^a	5.06 ^a 5.21 ^a 5.13 ^a	11.87 ^{cal} 16.1 ^a 19.5 ^a 17.5 ^c 15.4 ^c 15.5 ^c	18.1 ^c 14.7 ^c 15.0 ^c 16.2 ^a 15.4 ^a
B_0 (GPa)	66.78 ^{cal} 75.9 ^a 82.0 ^a 83.7 ^b	76.9 ^a 78.0 ^b 75.0 ^b	83.11 ^{cal} 83.1 ^a 100.1 ^a 75.9 ^a 82 ^a	103.6 ^a 47.5 ^a 85.0 ^a 76.9 ^c 78.0 ^c	18.5 ^c 4.7 ^c 11.7 ^c 18 ^c	
B'	3.95 ^{cal} 4.7 ^a 4.6 ^a 4.2 ^b	4.9 ^a 4 ^b	4.17 ^{cal} 4.05 ^a 10.0 ^a	6.2 ^a 4.9 ^c 4.0 ^c		
MgS						
a_0 (Å)	5.68 ^{cal} 5.612 ^d 5.584 ^d 5.615 ^d 5.622 ^d 5.46 ^e 5.73 ^e	5.649 ^b	5.22 ^{cal} 5.142 ^d 5.135 ^d 5.16 ^e 5.30 ^e	5.203 ^b 5.19 ^e	0.8 ^{cal} 33.7 ^e 1.00 ^e	
B_0 (GPa)	53.84 ^{cal} 61.2 ^d 57.5 ^d 78.96 ^e 60.40 ^e		76.36 ^{cal} 82.8 ^d 77.7 ^d 81.9 ^e 72.00 ^e			
B'	3.63 ^{cal} 3.7 ^d 4.06 ^e 3.75 ^e		3.66 ^{cal} 3.98 ^d 3.5 ^b 4.03 ^e			

^{cal} nos calculs, ^a [32], ^b [33], ^d [7], ^c [19], ^e [34], ^e [8]

D'après ce tableau, une comparaison entre nos résultats pour les deux phases et ceux expérimentaux montre que la différence ne dépasse pas 4% pour la constante du réseau, 8% pour le module de compression et 10% pour la dérivée B' , sauf le B_0 dans la phase B3 du ZnS

où il y a une nette différence entre nos valeurs et celles de l'expérience [31] allant jusqu'à 24%. Cette marge de variation est due sûrement au fait que la GGA surestime le (a_0) qui veut dire une souestimation de B_0 .

La pression de transition P_t est calculée par deux façons différentes : au point d'intersection des deux enthalpies des phases B3 et B1, ou par la ligne tangente commune des courbes de l'énergie totale des deux phases, pour le même composé. L'inclinaison négative de la tangente commune dans les figures 10-a et 11-a représente la pression de la transition P_t . Cette pression de transition obtenue à partir des figures 10-b et 11-b est estimée à 11.87 GPa pour le binaire ZnS et à 0.8 GPa pour le MgS. Ces pressions sont accompagnées par une réduction du volume de 16.2% pour ZnS et 22% pour les MgS. Dans le cas de ZnS la valeur du P_t de la transition de phase s'accorde plus ou moins avec les travaux théoriques et expérimentaux [32, 34]. Dans le cas de MgS la valeur du P_t est nettement inférieure que celle obtenue dans [8] utilisant la méthode TB-LMTO sous l'approximation ASA, mais s'accorde bien avec la valeur théorique trouvée par Stepanyuk et al citée dans [8], en employant la méthode H-F, et différente en valeur et en signe de celle obtenue par nos calculs utilisant la méthode FP-LAPW (dans la section 3-2).

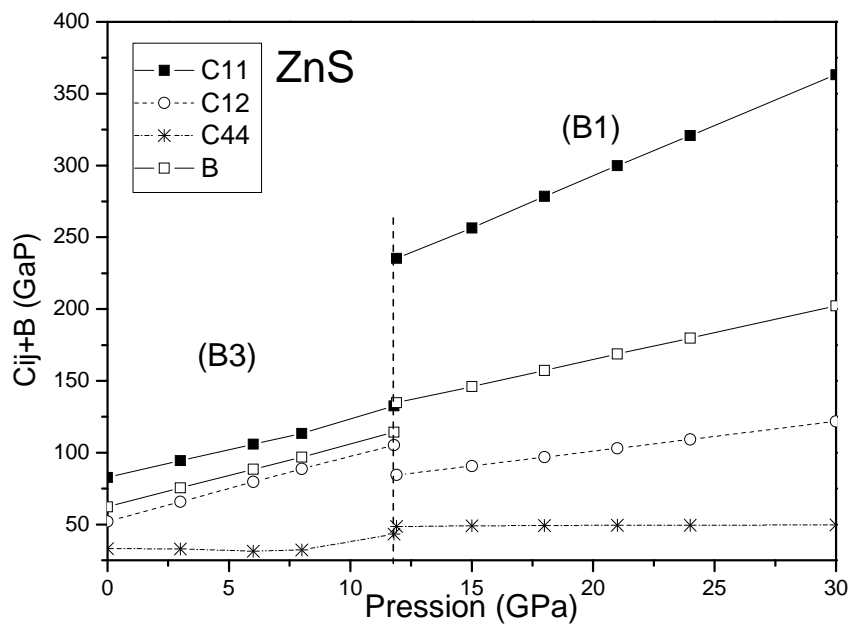
Nous faisons la remarque ici, que cette faible valeur de P_t , de la transition de B3 vers B1 pour le MgS, confirme d'une certaine manière l'idée que les systèmes MgX (X=S, Se) sauf MgTe, se cristallisent souvent dans la phase B1.[6]

b- Propriétés élastiques :

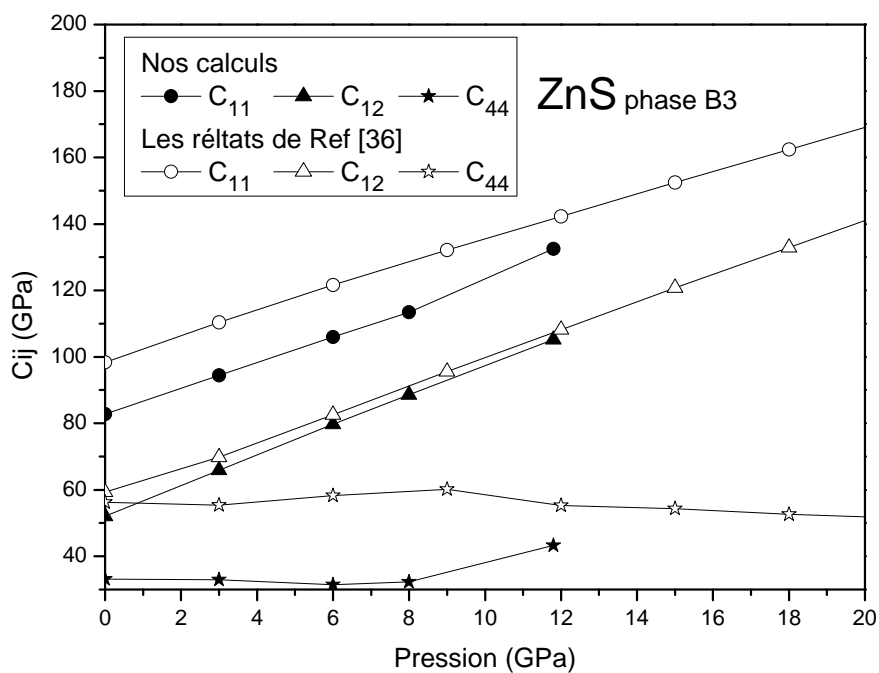
Les variations en fonction de la pression des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}) et celle du module de compression B dans les deux phases B3 et B1 sont représentées par les figure-12 et 13 pour ZnS, et figure-14 pour le MgS.

Dans cette partie notre étude est limitée uniquement à la phase B1 pour le MgS à cause de la marge très étroite de pression pour B3, tandis que pour le ZnS l'étude est étalée sur les deux phases, B3 jusqu'à 12 GPa et pour B1 au dessus de cette pression. De la figure-12, concernant le composé ZnS on peut noter que dans les deux phases, tous les constantes élastiques croissent avec l'augmentation de la pression sauf le C_{44} qui est quasiment constant. On remarque aussi qu'au point de transition P_t , la constante C_{11} subit une nette discontinuité en doublant presque sa valeur maximale dans la phase B3.

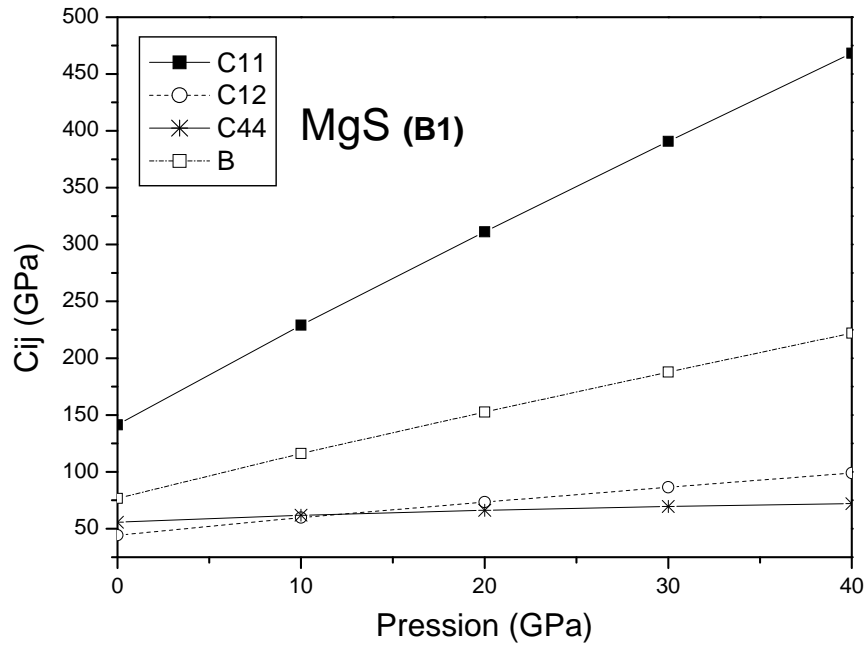
Dans la figure -13, nous donnons une comparaison graphique entre nos résultats des C_{ij} pour la phase B3 et ceux de CHEN et al [35] utilisant la méthode PP-PW (Pseudopotential- Plane Wave). On remarque d'après ces courbes, que ces constantes ont la même tendance de variation en fonction de la pression avec une bonne concordance pour le C_{12} . La même constatation peut être faite pour la variation des constantes élastiques de MgS illustré dans la figure 14.



Figures -12 Constantes élastiques en fonction de la pression pour ZnS.



Figures -13: Comparaison des Cij avec d'autres résultats pour ZnS (Phase B3)



Figures -14: Constantes élastiques en fonction de la pression pour MgS.

À pression ambiante, la comparaison entre nos résultats et celles expérimentales et théoriques disponibles illustrés dans le Tableau 4 montre qu'il y a un désaccord d'un pourcentage variant de 3% à 26%.

Tableau 4:

Composé	C ₁₁ (GPa)		C ₁₂ (GPa)		C ₄₄ (GPa)		B(GPa)	
	theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp
ZnS	82.79 ^{cal}	104.0 ^a	52.04 ^{cal}	65.0 ^a	33.17 ^{cal}	46.2 ^a	62.31 ^{cal}	76.9 ^a
	97.206 ^a	102.0 ^b	56.427 ^a	64.6 ^b	64.172 ^a	44.6 ^b	71.22 ^a	78.0 ^a
	99.6 ^a	100.0 ^c	57.0 ^a	65.0 ^c	50.5 ^a	34.0 ^c	75.9 ^a	77.1 ^b
	123.7 ^a		62.1 ^a		59.7 ^a		80.97 ^a	76.7 ^c
	104.0 ^a		53.55 ^a		50.72 ^a		75.6 ^b	
	107.7 ^b		59.4 ^b		33.2 ^b		85.2 ^c	
	122 ^c		66.7 ^c		37.8 ^c			
MgS	76.46 ^{cal}		53.22 ^{cal}		31.49 ^{cal}		60.97 ^{cal}	66.0 ^b
	89.38 ^b		53.52 ^b		39.11 ^b		65.5 ^b	
	74 ^d		54.7 ^d		58.41 ^{d-e}		61.2 ^d	
	72.37 ^e		55.76 ^e		8.79 ^f		61 ^g	
	56.80 ^e		57.90 ^e		8.31 ^f			
	69.0 ^f		55.4 ^f					
	75.9 ^f		61.8 ^f					

^a [34], ^b [36], ^c [37], ^d [38], ^e [7], ^f [10], ^g [39]

En fin, on constate que pour tous ces constantes élastiques calculées, les critères de stabilité ($C_{44} > 0$, $C_{11}-C_{12} > 0$ et $C_{11}+2C_{12} > 0$) voir figures 15-16 sont toujours vérifiées à n'importe quelle pression d'étude. Ceci veut dire que nos composés sont mécaniquement stables dans la phase cristalline considérée.

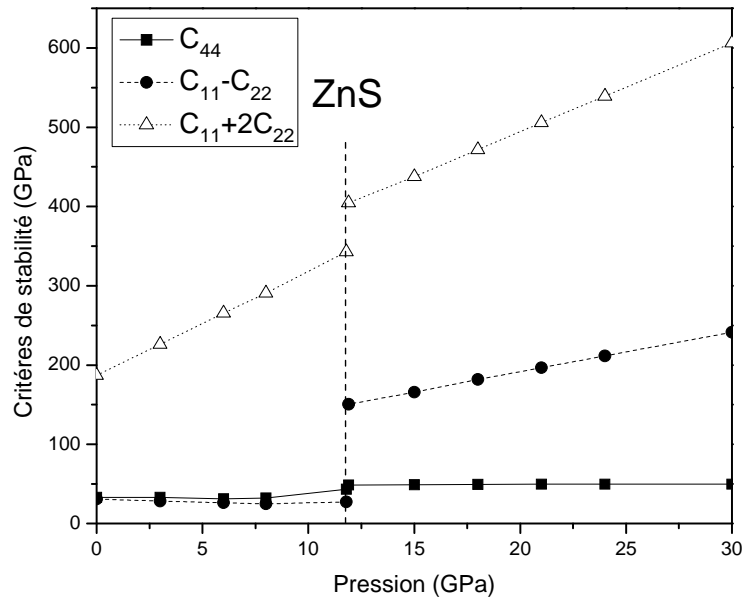


Figure-15 : Critères générales de stabilité pour le ZnS

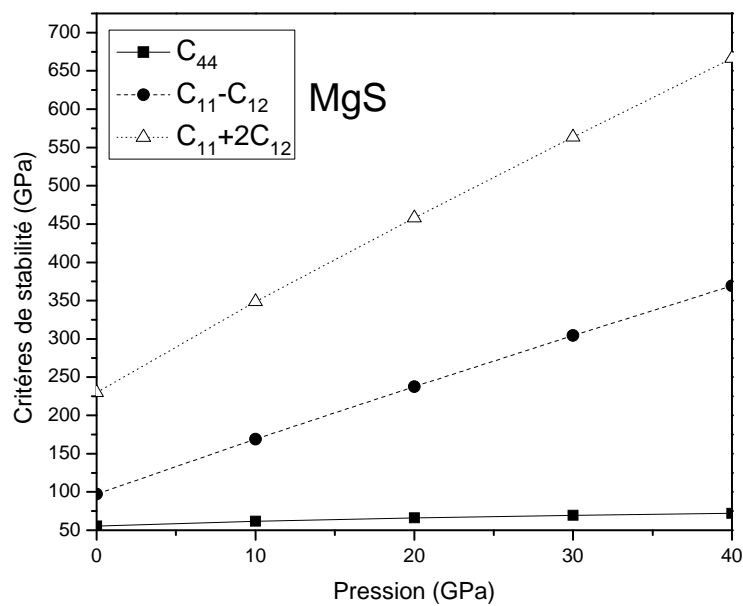


Figure-16 : Critères générales de stabilité pour le MgS (phase B1)

3. Propriétés électroniques et optiques des composés CdS_xTe_{1-x} :

3-1. Méthode de calcul:

Les calculs ont été faits en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] implémentée dans le code WIEN2k [2], en utilisant deux approximations : l'Approximation de la Densité électronique Locale (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA). C'est deux approximations ont été utilisées pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation dans le calcul des propriétés structurales, tandis que dans l'étude des propriétés électroniques, le même potentiel a été évalué grâce à la (EV-GGA) [3] la GGA développée par Engel et Vosko. Les électrons des états 4p, 4d et 5s pour le Cd, 3s et 3p pour le S, et 4d, 5s et 5p pour le Se ont été prisent comme des électrons de valence. Dans ce calcul on a utilisé des super cellules formées de 8 atomes (4 atomes Cd et 4 atomes réparties entre S et Te). Ce choix de super cellules a été imposé par les limites du matériel utilisé (un simple PC). Les paramètres utilisés pour les deux approximations (GGA et LDA) dans le calcul sont comme ainsi : $R_{mt}K_{max}=8$ pour tous les composés, les R_{mt} sont 2.2, 2.2 et 2.3 pour S, Te et Cd respectivement, les (Kpt) été choisis 55, 47, 30 et 29 dans la zone réduite de Brillouin pour les structures CdTe zinc-blende (B3), CdTe NaCl (B1), CdS (B3) and CdS (B1), respectivement. Pour les composés ternaires CdS_xTe_{1-x} ($0 < x < 1$), on a choisi 27 comme nombre de points k pour les deux structures B3 et B1. Ces paramètres (R_{mt} pour chaque atome, le $R_{mt}k_{max}$ et le nombre de points K dans la zone réduite de Brillouin) ont été ajustés de telle manière à avoir l'énergie la plus minimale du système et par conséquence une convergence souhaitée.

3-2: Propriétés structurales et transitions de phases:

Les deux composés CdS et CdTe se cristallisent dans différentes phases cristallines dans les conditions normales telle que la phase Zinblende et Wurtzite [40]. Le CdTe est naturellement dans la phase zinblende, tandis que pour le CdS qui ne présente pas cette phase, il est possible de reproduire des cristaux minces de ce composé dans la phase Zinblende par la technique d'épitaxie à jet moléculaire [41-44]. Les deux composés CdS et CdTe subissent une transition de phase, de la phase zinc-blende (B3) vers la phase NaCl (B1) sous l'influence d'une pression hydrostatique. De cela l'étude des phases structurales des composés ternaires (alliages CdS_xTe_{1-x}) a été limitée pour ces deux phases (B3 et B1), en variant la concentration (x) en soufre de 0 à 1 avec un pas de 0.25.

La variation de l'énergie totale (E) en fonction du volume (V) de la maille élémentaire, et l'enthalpie (H) en fonction de la pression (P) sont représentées par les figures 17-21. D'après ces courbes on peut constater que la phase la plus stable pour les différents composés est la phase B3. Afin de déterminer les paramètres structuraux à l'équilibre, les courbes des figures (17-a), (18-a), (19-a), (20-a) et (21-a) ont été fités selon l'équation d'état de Murnaghan [4]. Le tableau 5 illustre les résultats des deux approximations GGA et LDA concernant la constante à l'équilibre a_0 , le module de compression B_0 , et la dérivée B'_0 du module de compression pour la phase zinc-blende et la phase NaCl à zéro pression pour toute les composition x en soufre. D'après ce tableau on peut remarquer que les valeurs calculées de a_0 par la GGA pour les deux composés binaires CdTe et CdS dans la phase B3 sont surestimées par rapport aux données expérimentales [45], alors que celles de l'LDA sont souestimées. Cela est attendu vu les tendances de ces deux approximations [46, 47-49]

Une Comparaison avec plusieurs résultats théoriques, montre que ceux de Deligoz et al [44], obtenus par un calcul ab-initio basées sur le pseudopotentiel à norme conservée et la théorie de la fonctionnelle de la densité sont très proche de l'expérience que les nôtres, et même que celles obtenus par d'autres auteurs [50, 51, 52]), utilisant différentes méthodes théoriques, [50] :PP-PW (LDA) , [51] :FP-LAPW, [52] :FP-KKR (LSDA).

En absence de données expérimentales ou théoriques concernant a_0 pour les concentrations $x=0.25, 0.50, 0.75$ de l'alliages CdS_xTe_{1-x} pour les deux phases B3 et B1, nous prétendons que nos présents résultats peuvent servir comme référence.

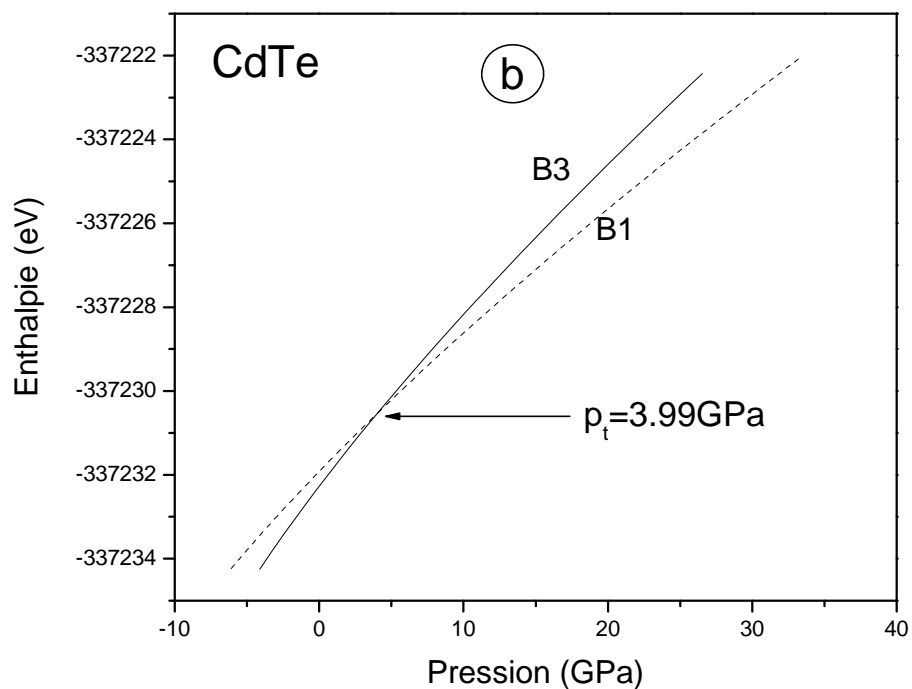
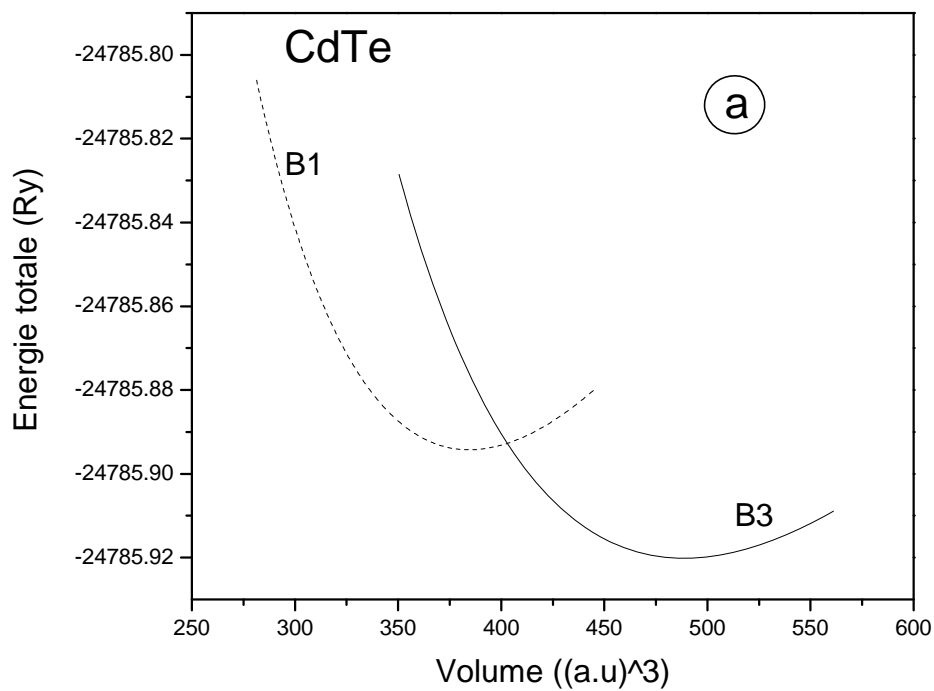


Figure (17-a): Energie totale en fonction du volume de la maille (GGA)

Figure (17-b): Enthalpie en fonction de la pression (GGA)

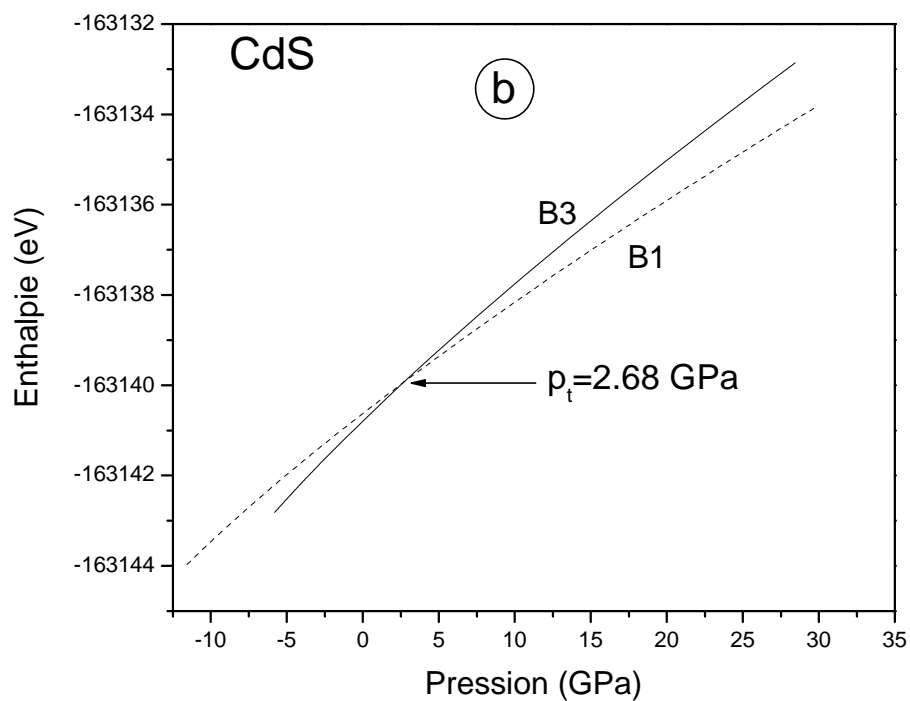
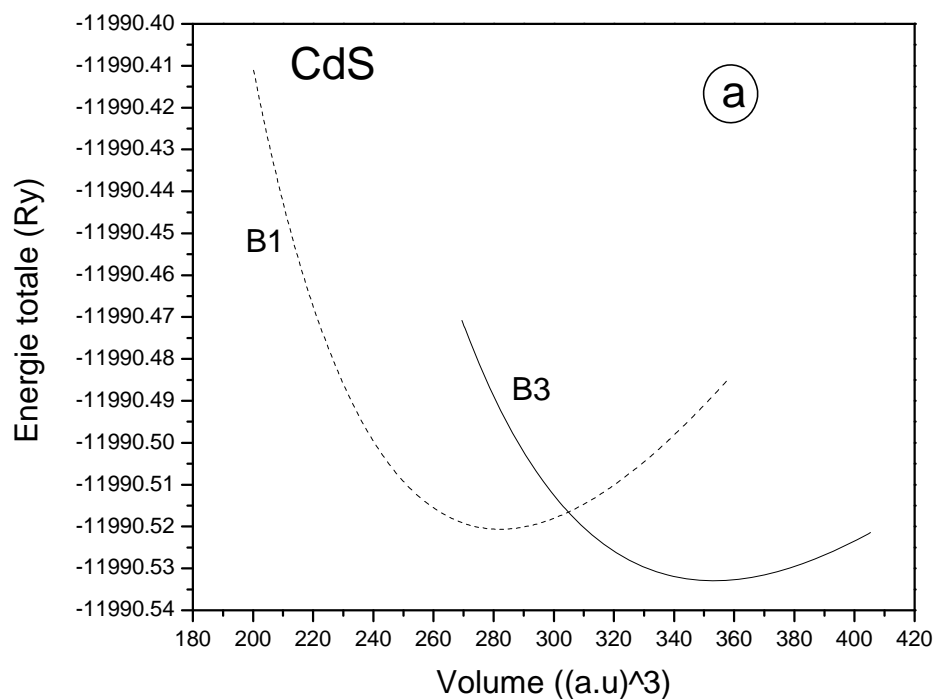


Figure (18-a): Energie totale en fonction du volume de la maille (GGA)

Figure (18-b): Enthalpie en fonction de la pression (GGA)

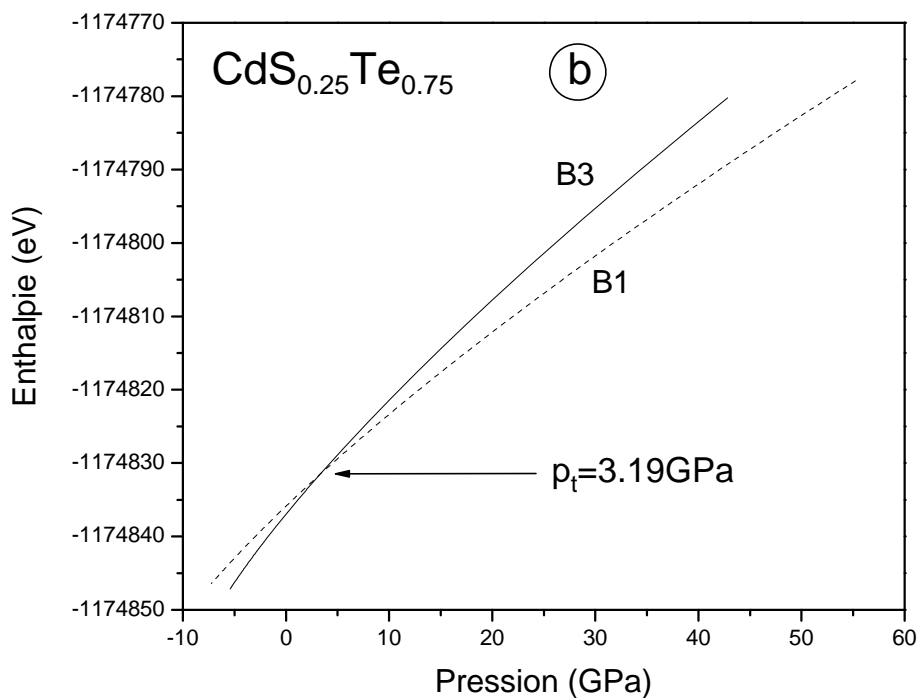
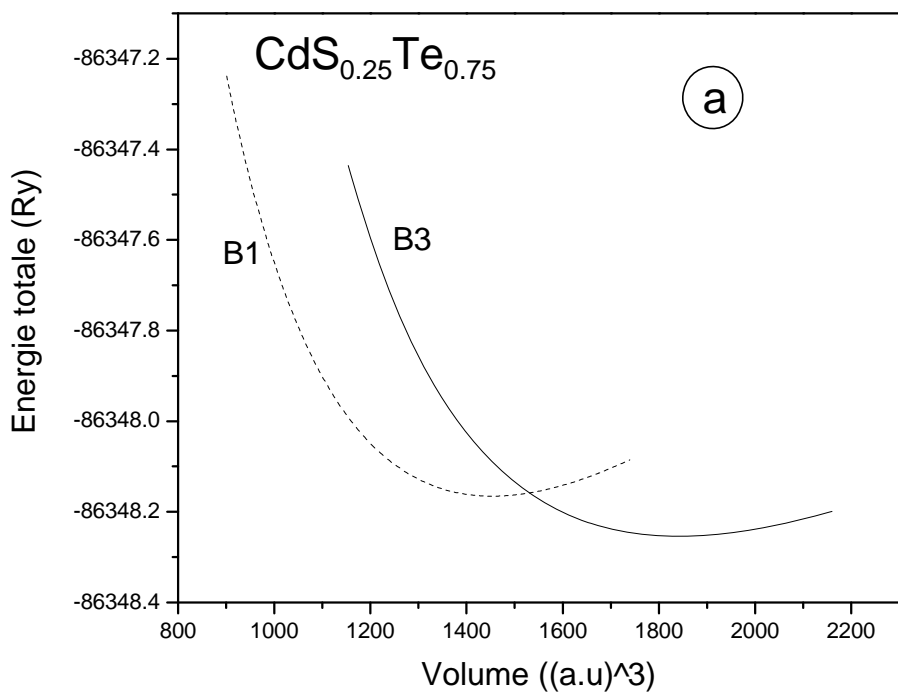


Figure (19-a): Energie totale en fonction du volume de la maille (GGA)

Figure (19-b): Enthalpie en fonction de la pression (GGA)

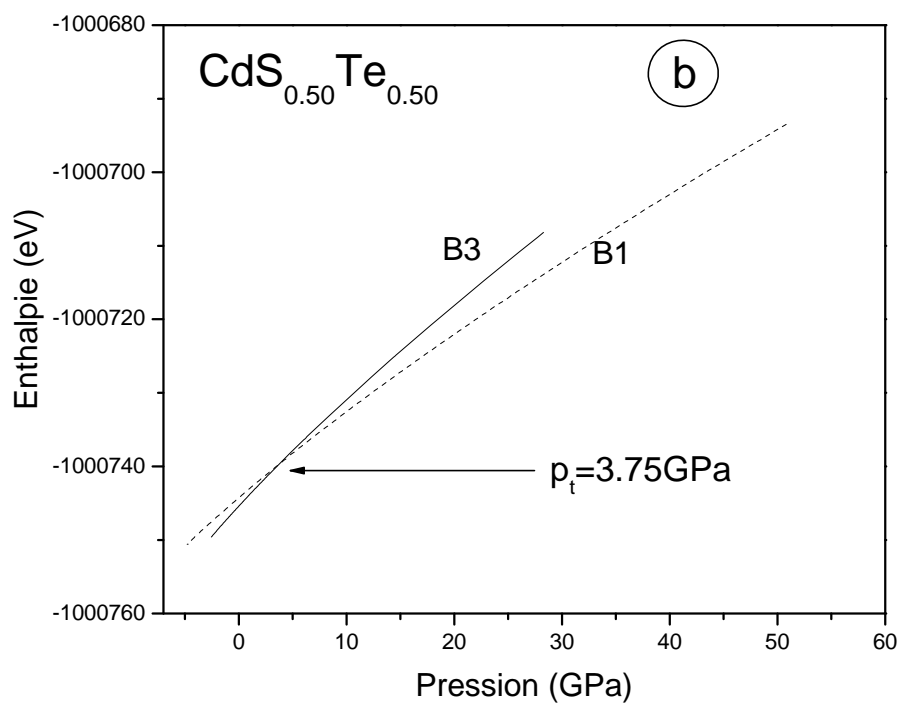
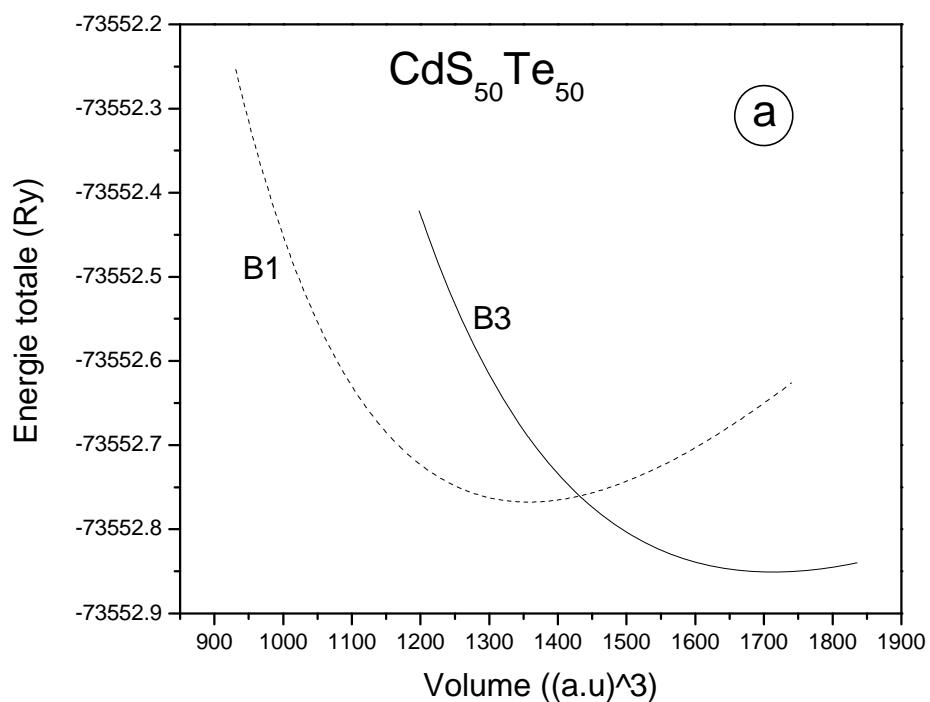


Figure (20-a): Energie totale en fonction du volume de la maille (GGA)

Figure (20-b): Enthalpie en fonction de la pression (GGA)

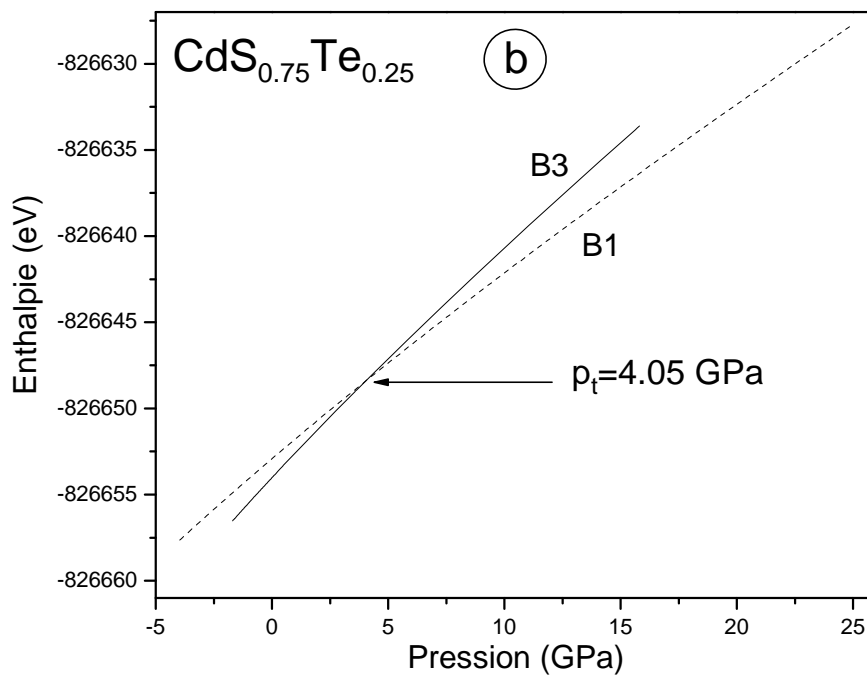
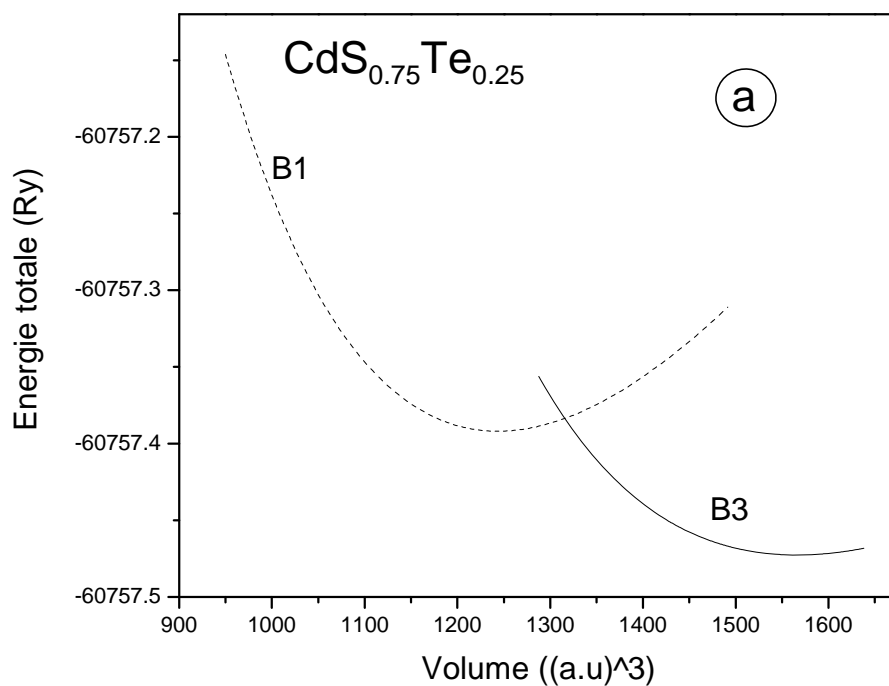


Figure (21-a): Energie totale en fonction du volume de la maille (GGA)

Figure (21-b): Enthalpie en fonction de la pression (GGA)

Tableau 5:

Paramètres d'équilibre : Constante du réseau a_0 , Module de compression B_0 , et la dérivé de B_0 (B'_0) pour les phases B3 et B1 des composés CdS_xTe_{1-x} en fonction de la composition x .

Composition (x)	a_0 (Å)		B_0 (GPa)			B'_0		
	B3	B1	B3	B1	B3	B1		
0	6.41 ^{a)}	6.62 ^{b)}	5.94 ^{a)}	45 ^{a)}	39 ^{b)}	61 ^{a)}	4.6 ^{a)}	4.3 ^{a)}
	6.482 ^{c)}	6.48 ^{d)}	6.11 ^{b)}	44.5 ^{c)}	48.94 ^{d)}	56 ^{b)}	3.9 ^{b)}	3.8 ^{b)}
	6.44 ^{f)}	6.30 ^{g)}	5.93 ^{h)}	46.6 ^{f)}	45 ^{g)}	69 ^{h)}	4.47 ^{d)}	3.74 ^{h)}
						72.8 ^{h)}	4.29 ^{h)}	5.1 ^{h)}
0.25	6.28 ^{a)}		5.81 ^{a)}	54.8 ^{a)}		66 ^{a)}	3.9 ^{a)}	4.4 ^{a)}
	6.49 ^{b)}		5.99 ^{b)}	38.0 ^{b)}		56 ^{b)}	4.3 ^{b)}	3.9 ^{b)}
0.50	6.14 ^{a)}		5.68 ^{a)}	54.0 ^{a)}		74 ^{a)}	4.5 ^{a)}	4.3 ^{a)}
	6.33 ^{b)}		5.86 ^{b)}	41.6 ^{b)}		58 ^{b)}	4.3 ^{b)}	4.0 ^{b)}
0.75	5.97 ^{a)}		5.52 ^{a)}	59.0 ^{a)}		84 ^{a)}	5.0 ^{a)}	4.3 ^{a)}
	6.15 ^{b)}		5.69 ^{b)}	47.0 ^{b)}		65 ^{b)}	4.4 ^{b)}	4.1 ^{b)}
1	5.77 ^{a)}	5.94 ^{b)}	5.35 ^{a)}	70.0 ^{a)}	55.8 ^{b)}	94 ^{a)}	4.8 ^{a)}	4.3 ^{a)}
	5.82 ^{c)}	5.81 ^{d)}	5.51 ^{b)}	62 ^{c)}	72.42 ^{d)}	75 ^{b)}	4.3 ^{b)}	3.9 ^{b)}
	5.80 ^{f)}			70.3 ^{f)}			4.31 ^{d)}	

Présent travail : ^{a)}LDA, ^{b)}GGA; Exp ^{c)} [45]; Theo : ^{d)} [44]; ^{f)} [50]; ^{g)} [52]. ^{h)} [51]

Pour le module de compression B_0 dans la phase B3, nos valeurs obtenues par l'application de l'LDA, sont en très bon accord avec l'expérience notamment pour le CdTe, qui rejoint la conclusion faite par Asato et al [52] utilisant l'approximation LSDA. Pour la phase B1, et la phase B3 pour $0 < x < 1$, à nos connaissances il n'y a pas de valeurs expérimentales ou théoriques. De cela on peut considérer que nos résultats obtenus en utilisant l'LDA peuvent servir comme prédiction, et amélioration de B_0 . On peut noter qu'en passant de $x=0$ (CdTe) vers $x=1$ (CdS) le module de compression B_0 croît de 39 vers 56 GPa pour la phase B3, et de 56 vers 75 GPa pour la phase B1, cela en appliquant la GGA. Le même comportement est constaté pour les valeurs obtenues par l'LDA. Cela montre que lorsque la concentration x croît de 0 (CdTe) vers 1 (CdS), le composé CdS_xTe_{1-x} devient moins compressif.

En absence de données expérimentales concernant la dérivée du module de compression (B'_0)

pour les phases B3 et B1, les résultats obtenues sont comparés à des données théoriques récentes reportées par Deligoz et al [44]. La comparaison révèle que les valeurs obtenues par la GGA pour (B'_0) s'accordent très bien avec celles données par [44] pour le composé CdS, tandis que pour le CdTe elle est un peu inférieure.

Les pressions de transition (P_t) de la phase zinc blende (B3) vers la phase NaCl (B1) des composés CdS_xTe_{1-x} pour les différentes compositions (x) sont obtenues par le calcul de l'énergie libre de Gibbs (G) donnée par la relation $G=E+PV-TS$. Vu que les calculs sont faits à $T=0^\circ$ K, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie (H) $H= E+PV$ avec (E: l'énergie total du système, P: la pression, V: le volume de la maille élémentaire). Cette dernière a été tracée en fonction de la pression pour les différentes concentrations en soufre. Les courbes données par les figures 17-b à 21-b montrent la variation de H en fonction de P. Le point d'intersection des deux courbes de H pour les deux phases pour chaque concentration représente la pression de transition P_t . Les résultats des calculs de P_t , sont dressés dans le tableau 6 en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles. On peut remarquer que les résultats donnés par l'LDA sont très proches de l'expérimental reportées par Jeffe et al [53] pour le binaire CdTe. Tandis que pour le CdS, les résultats obtenus par la GGA semble plus proche de l'expérience [54]. En fin l'alliage CdS_xTe_{1-x} pour $0 < x < 1$, aucune comparaison n'était possible vu la non disponibilité de données pour (P_t).

Tableau 6 :

Pression de transition (p_t) de la phase zinc-blende vers la phase NaCl pour les composés CdS_xTe_{1-x} en fonction de la composition x

Composition (x)	p_t (GPa)
0	2.53 ^{a)} ; 3.99 ^{b)} ; 3.5 ^{c)} ; 2.8 ^{d)} ; (1.9, 3, 4, 1.5, 5.6, 7.0) ^{e)}
0.25	2.30 ^{a)} ; 3.19 ^{b)}
0.50	2.03 ^{a)} ; 3.75 ^{b)}
0.75	2.00 ^{a)} ; 3.95 ^{b)}
1	2.03 ^{a)} ; 2.68 ^{b)} ; 2.5 ^{d)} ; 1.4-1.65 ^{e)} ; 3.1 ^{f)}

Present travail: ^{a)} LDA; ^{b)} GAA, Theo: ^{c)} [55], ^{e)} [19]; Exp: ^{d)} [53], ^{f)} [54].

3-3 Propriétés électroniques:

Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, pour cette raison on a utilisé la EV-GGA [3] qui donne des résultats plus ou moins comparable à l'expérience. En utilisant l'approximation EV-GGA, les variations des gaps directs (Γ - Γ) et indirect (Γ -X) et (Γ -L) en fonction de la concentration (x) en soufre et sous différentes pressions de 0 à 3 GPa, sont représentées par les figures 22, 23 et 24. La comparaison des gaps directs (Γ - Γ) calculés à 0 GPa avec des données expérimentales montre qu'en utilisant la EV-GGA les gaps sont améliorés, mais comme ils restent toujours sous estimés voir Tableau 7. Cette sous estimation est dû principalement à la forme simple et non suffisamment flexible de la reproduction précise de l'énergie d'échange et corrélation, et de sa dérivée de charge [56].

Tableau 7:

Composé	Eg(Γ - Γ)(eV)		
	Nos calculs	Theo	Exp
CdTe	1.16 ^{EV-GGA}	0.82 ^a	1.60 ^b
	0.58 ^{GGA}	0.80 ^b	1.56 ^c
	0.33 ^{LDA}	1.56 ^c	1.59, 1.43, 1.50 ^d
			1.80 ^e
CdS	1.80 ^{EV-GGA}	1.37 ^b	2.55 ^b
	1.02 ^{GGA}	2.56 ^c	2.42 ^c
	0.74 ^{LDA}		2.48 ^e

^a [57], ^b [50], ^c [58], ^d [59], ^e [60]

Cependant notre résultat pour le gap d'énergie du CdTe est très proche de l'expérimental que la valeur théorique (0.82 eV) reportés par Poon et al [57] en utilisant un calcul ab-initio basé sur la méthode pseudopotentiel self-consistant avec une correction spin-orbit (*ab-initio self-consistent pseudopotential method with spin-orbit correction*), mais Okuyama et al[58] et en se basant sur la méthode diélectrique modifié ont trouvés des résultats très proche de l'expérimental pour les deux binaires CdS et CdTe . On peut constater d'après la variation des gaps, que le gap direct (Γ - Γ) croit avec l'augmentation de la concentration (x) en soufre. Cela peut être justifier par le terme de la différence en électronégativité entre les atomes (Te) et (S) qui ont les valeurs 2.10 et 2.58 respectivement selon l'échelle de Pauli [27]. Ce comportement apparaît indépendant de la pression appliqué. Le même aspect peut être constater pour la variation des gaps indirects (Γ -X) et (Γ -L) pour les concentrations en soufre entre 0 et 0.75 ($0 < x < 0.75$). Par contre ces gaps indirects subissent une décroissance en fonction de la pression pour les concentration $0.75 < x < 1$ et qui présentent une certaine convergence pour $x=1$.

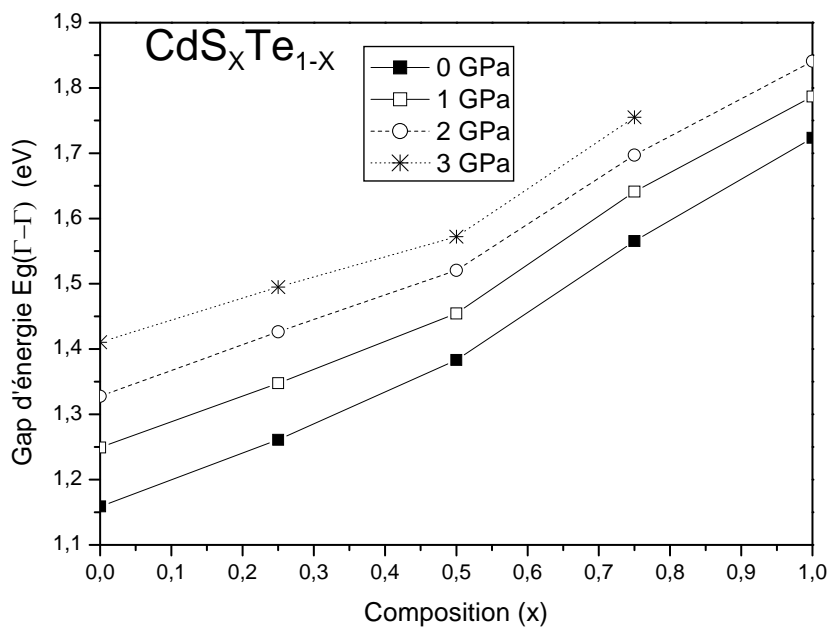


Figure .22 Gap d'énergie direct ($\Gamma-\Gamma$) en fonction de la composition (x) du soufre pour différentes pressions

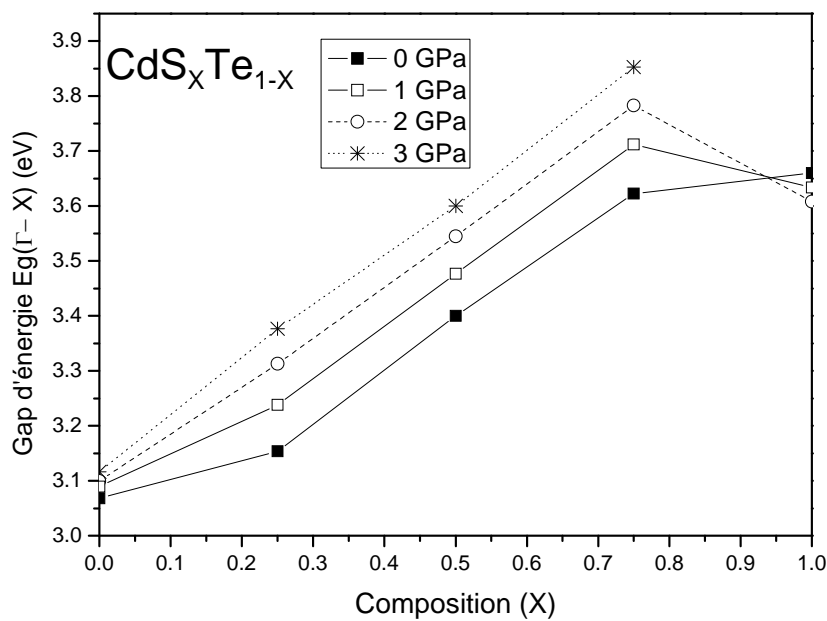


Figure .23 Gap d'énergie indirect ($\Gamma-X$) en fonction de la composition (x) du soufre pour différentes pressions

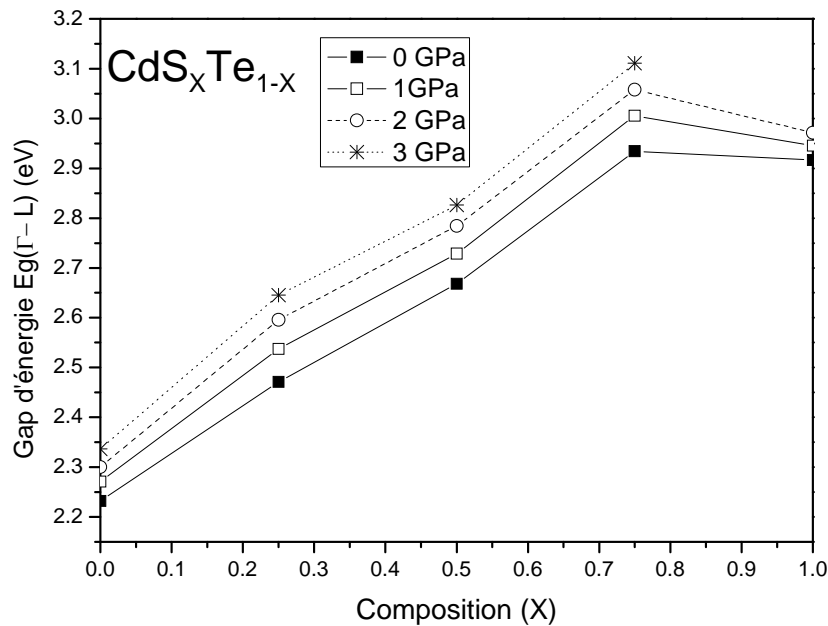


Figure 24 Gap d'énergie indirect ($\Gamma-L$) en fonction de la composition (x) du soufre pour différentes pressions

Pour une concentration (x) donnée, on observe que les gaps directs ($\Gamma-\Gamma$) croissent avec l'augmentation de la pression. Ceci est attendu [61-63] vu que la pression fait diminuer la distance interatomique.

L'étude des gaps d'énergie a été limitée uniquement pour la phase Zinblende (B3) c'est-à-dire pour $0 \leq P \leq 3\text{GPa}$, par ce que dans la phase NaCl (B1) pour $P > 3\text{GPa}$ les composés étudiés $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ présentent un caractère métallique (voir les figures 25-28) excepté le CdS qui reste toujours un semiconducteur mais avec un gap d'énergie qui devenait indirect (L-X) pour $P \geq 3\text{GPa}$ comme le montre la figure 29.

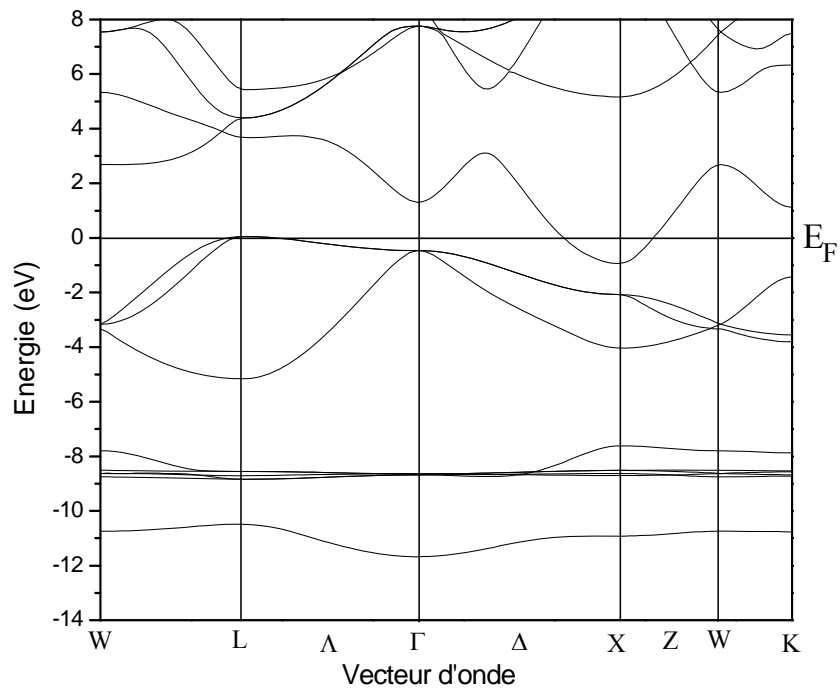


Figure .25 : Structure de bande à 4 GPa pour le CdTe (phase B1)

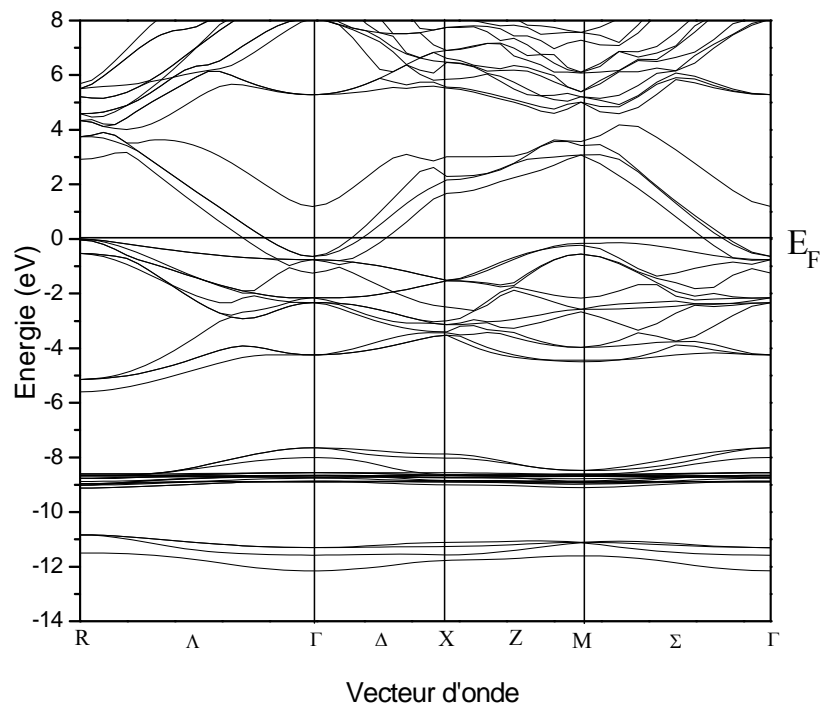


Figure .26 : Structure de bande à 4 GPa pour le CdS_{0.25}Te_{0.75} (groupe 221)

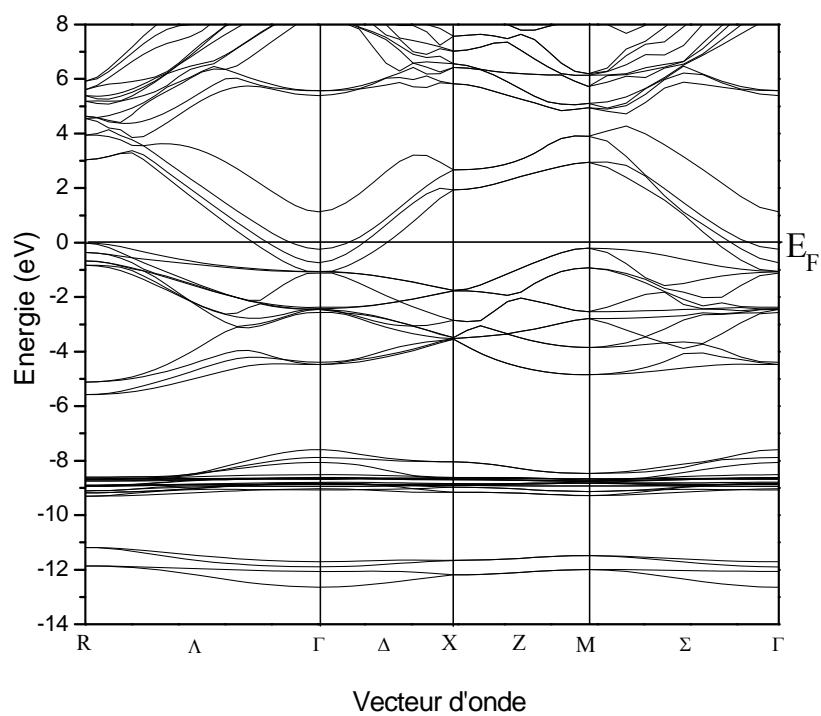


Figure .27 Structure de bande à 4 GPa pour le $\text{CdS}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ (groupe 221)

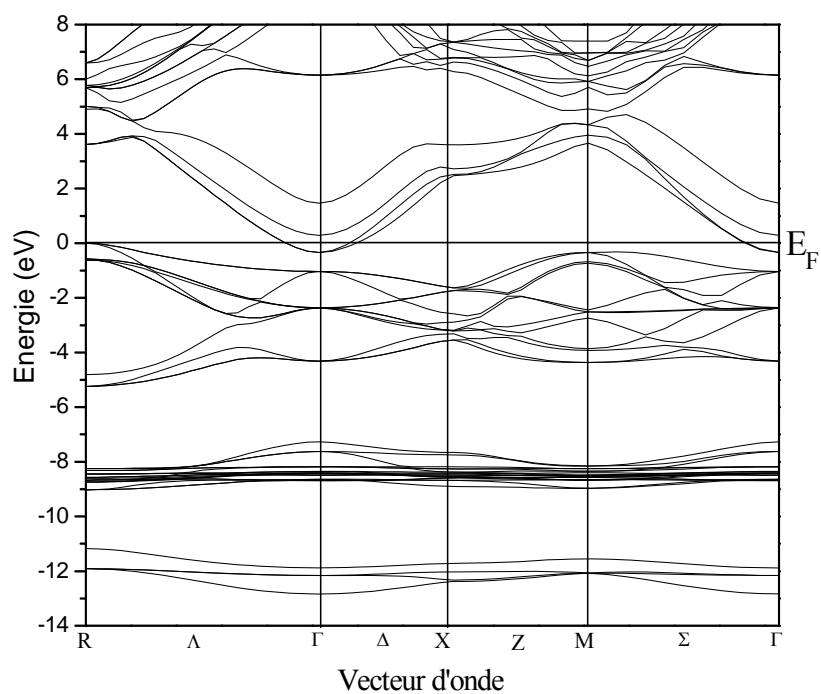


Figure .28 Structure de bande à 4.05 GPa pour le $\text{CdS}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ (groupe 221)

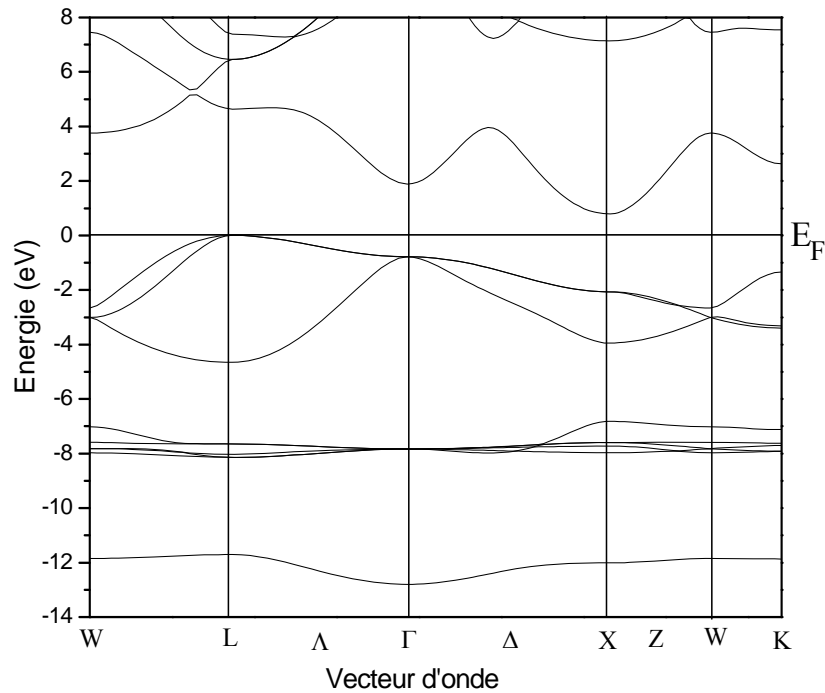


Figure .29 Structure de bande à 4 GPa pour le CdS (phase B1)

Dans cette partie on a calculé aussi le coefficient linéaire de pression ($\partial E / \partial P$) pour les différents gaps énergétiques direct et indirect. Grâce au fit linéaire des variations des gaps en fonction de la pression, on a pu déduire ces coefficients. Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau 8 en comparaison avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles.

Tableau 8: Calcul des coefficients linéaires de pression pour les gaps direct et indirect (eV/GPa) pour les composés CdS_xTe_{1-x} en fonction de la composition x .

Composition (x)	Coefficients de pression		
	$dE_{\Gamma\Gamma} / dp$	$dE_{\Gamma X} / dp$	$dE_{\Gamma L} / dp$
0	0.081 ^{a)} ; 0.065 ^{b)} ; 0.0839 ^{c)} ; 0.114 ^{d)} ; 0.08 ^{e)} ; 0.028 ^{f)} ; 0.063 ^{g)}	0.014 ^{a)} ; -0.043 ^{f)} -0.0448 ^{g)}	0.033 ^{a)} ; 0.005 ^{f)} 0.021 ^{g)}
0.25	0.077 ^{a)}	0.073 ^{a)}	0.057 ^{a)}
0.50	0.062 ^{a)}	0.065 ^{a)}	0.052 ^{a)}
0.75	0.06 ^{a)}	0.073 ^{a)}	0.056 ^{a)}
1	0.05 ^{a)} ; 0.0285 ^{c)} ; 0.03 ^{g)} ; 0.046 ^{h)}	-0.015 ^{a)} ; -0.023 ^{g)}	0.037 ^{a)} ; 0.0196 ^{g)}

^{a)} nos calculs ; Exp: ^{b)} [64], ^{e)} [66]; ^{h)} [68]; Theo: ^{c)} [44], ^{d)} [65], ^{f)} [66]; ^{g)} [67];

D'après ce tableau, on remarque qu'il y a un excellent accord entre nos valeurs calculées pour le gap direct (Γ - Γ) du CdTe et celles de l'expériences citées par Thomas [65], aussi bien qu'avec celle citées dans [44] obtenus par un calcul ab-initio basé sur le pseudopotentiel à norme conservée et la DFT. Pour le coefficient du gap (Γ -L) notre résultat est très proche de celle reporté par Wei et Zunger [67] obtenu par l'LDA, que celle reporté par Tsay et al [66] obtenu en utilisant le pseudopotentiel empirique. Mais pour (Γ -X) le coefficient linéaire de pression du CdTe calculé dans le présent travail est complètement différent des résultats théoriques que se soit en valeurs ou en signe [66, 67]. La situation semble différente pour le CdS où on peut constater un raisonnable accord entre nos résultats et celles reportés dans la Ref [67] concernant les coefficients de pression des gaps indirects Γ -X et Γ -L. Mais ce n'est pas le cas pour le gap direct (Γ - Γ) où on trouve que notre résultat diverge à celui reporté par [44, 67] mais il s'accord bien avec la valeur expérimentale citée dans [68]. On doit bien noter que le coefficient linéaire de pression du gap direct (Γ - Γ) décroît en allant de CdTe vers le CdS. Cette constatation se rejoint à ce qu'a montré Deligoz et al [44] récemment, qu'il y a une relation entre la masse et le coefficient de pression. Ceci est confirmé dans notre cas par la fait qu'en passant du composé CdTe ($x=0$) vers le CdS ($x=1$) la masse molaire démunie. La même conclusion a été faite aussi par Charifi et al [56] pour les chalcogènes du calcium (CaX, X=S, Se, Te).

3-4 Propriétés optiques:

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique transverse $\epsilon(\omega)$. Cette fonction est la somme de deux composantes : $\epsilon_1(\omega)$ composante ou partie réelle et $\epsilon_2(\omega)$ composante ou partie imaginaire tel que $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$.

Il y a deux types de transitions qui contribuent dans $\epsilon_1(\omega)$: transition intrabande plus importante pour les métaux et transitions interbandes. Les transitions interbandes à leurs tours sont en deux types : directes et indirectes. Ces dernières qui nécessitent la participation des phonons, est souvent négligées. [69]

a- Fonctions diélectriques $\epsilon(\omega)$:

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ peut être calculer comme étant la somme de toutes les transitions directes entre les états électroniques occupés et non occupés. [69]

L'expression de $\epsilon_2(\omega)$ est donnée par la formule suivante :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{mn} |\langle kn | p | kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (13)$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident, p est l'opérateur du moment $(\hbar/i)/(\partial/\partial x)$, $|kn\rangle$ est la fonction propre avec la valeur propre E_{kn} et $f(kn)$ est la fonction de distribution de Fermi.

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de $\epsilon(\omega)$ est donnée par la formule :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (14)$$

A partir de ces deux fonctions $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$, on peut calculer les différentes constantes optiques à savoir l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ donnés en fonction des deux parties de la fonction diélectriques par les formules suivantes [69, 70]:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| + \epsilon_1(\omega)}{2}} \quad (15)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| - \epsilon_1(\omega)}{2}} \quad (16)$$

Puisque le calcul du tenseur diélectrique exige un grand nombre de valeurs propres correspondant à des vecteurs propres, dans notre cas on a utilisé un nombre de 8000 de points k dans la zone de Brillouin. Les variations obtenues par nos calculs des parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ sont représentées respectivement par les figures 30 et 31 en fonction de l'énergie du photon variant de 0 à 14 eV et cela pour différentes concentrations (x) en soufre.

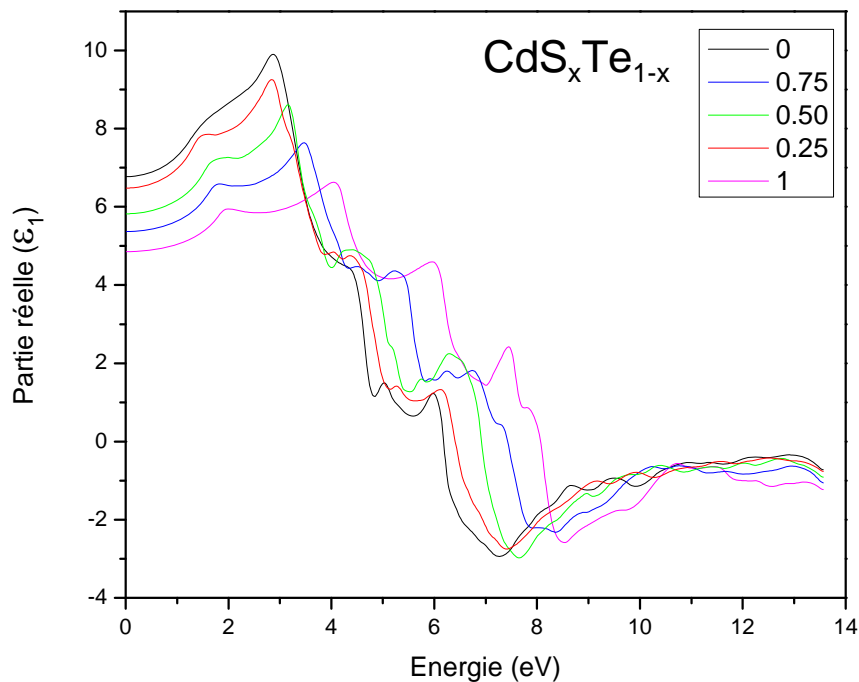


Figure 30. Partie réelle de la fonction diélectrique phase B3 à 0 GPa

D'après la figure 30 on constate que la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ présente un pic principal de 9.9 pour l'énergie 2.87 eV correspondant à la concentration $x=0$ (CdTe). Ce résultat s'accorde bien avec celui de Hosseini [71] utilisant la FP-LPW sous LDA+U, qui a trouvé le même pic pour la même énergie mais avec une intensité légèrement supérieure de l'ordre de 12%. Ce pic principal décroît et se déplace vers les énergies supérieures quand x augmente, et atteint la valeur 6.63 pour l'énergie 4.03 eV pour $x=1$ (CdS). Le spectre présente aussi un minimum correspondant à l'énergie 7.23 eV pour $x=0$ et 8.51 eV pour ($x=1$). De sa part la constante diélectrique statique ϵ_0 ayant la valeur de 6.77 pour ($x=0$) passe par diminution à la valeur 4.86 pour ($x=1$). Ces valeurs obtenues sont très proches de celles de l'expérience cités par Haung et Ching [71] et notamment pour le CdTe, comparées à celles théoriques obtenus par ces derniers auteurs [71].

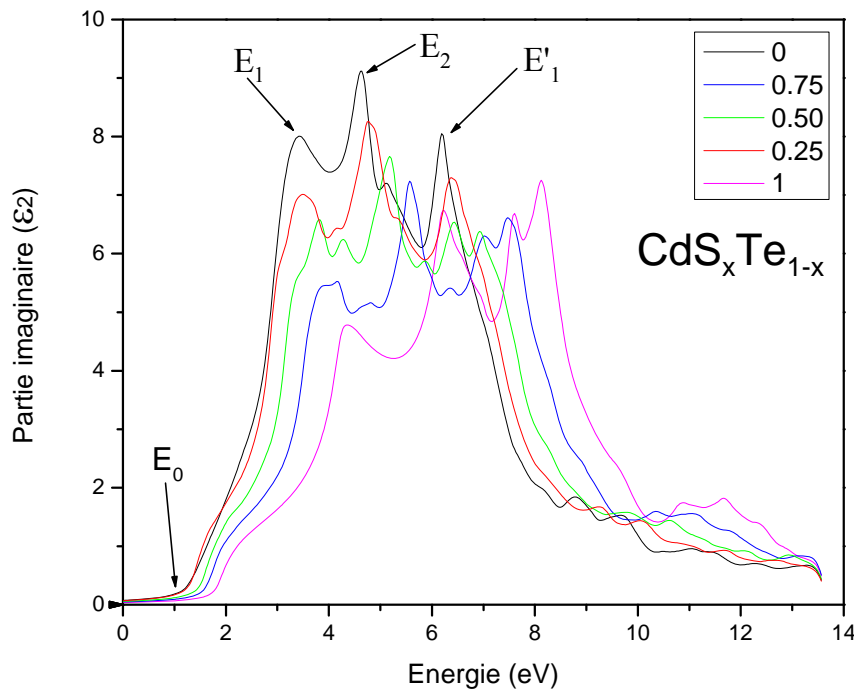


Figure 31. Partie imaginaire de la fonction diélectrique phase B3 à 0 GPa

Pour la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de $\epsilon(\omega)$, représentée par la figure 31, on distingue trois pics principaux E_1 , E_2 et E'_1 à côté du gap fondamental d'énergie E_0 . La contribution la plus importante de ces pics provient des transitions entre la bande supérieure de valence et les deux premières bandes de conduction. Les pics E_1 et E'_1 caractérisent les transitions L^V-L^C selon la direction $[111]$ tandis que le pic E_2 définit les transitions X^V-X^C selon la direction $[100]$ [72]. On remarque d'après ce spectre, qu'à fur et à mesure que la concentration (x) en soufre augmente les pics se décalent vers les énergies supérieures avec toujours l'intensité du pic E_2 est la plus grande sauf le cas où $x=1$, où on observe que le pic E'_1 devient le plus intense. Pour plus de clarté et de détails on reporte dans le tableau 9 les positions des pics ainsi que la valeur de la constante diélectrique statique ϵ_0 à pression nulle, en comparaison avec des données expérimentales et théoriques disponibles.

Tableau 9: Positions des pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ainsi que la constante diélectrique statique des composés CdS_xTe_{1-x} comparées avec des données théoriques et expérimentales. (Phase B3 à 0 GPa)

Composés	E_0 (eV)		Positions des pics (eV)					ϵ_0	
			E_1		E_2		E'_1		
	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Exp	Theo	Theo	Exp
$CdTe$	1.16 ^a	1.51 ^c	3.44 ^a	3.30 ^c	4.64 ^a	5.00 ^d	6.20 ^a	6.77 ^a	7.2 ^b
	1.24 ^b	1.50 ^d	2.7 ^b	3.44 ^c	4.2 ^b		5.4 ^b	9.02 ^b	
	1.60 ^b	1.54 ^e	3.37 ^c	3.35 ^d	5.20 ^c		6.71 ^c	6.70 ^f	
	1.56 ^c		3.4 ^c		5.26 ^c		6.46 ^c		
	1.51 ^d		3.16 ^d		4.83 ^d		5.76 ^d		
$CdS_{0.25}Te_{0.75}$	1.26 ^a		3.50 ^a		4.78 ^a		6.38 ^a	6.47 ^a	
$CdS_{0.50}Te_{0.50}$	1.39 ^a	1.53 ^e	3.82 ^a		5.18 ^a		6.92 ^a	5.88 ^a	
$CdS_{0.75}Te_{0.25}$	1.57 ^a		4.17 ^a		5.56 ^a		7.47 ^a	5.37 ^a	
CdS	1.72 ^a	2.55 ^e	4.20 ^a		6.22 ^a		7.61 ^a	4.86 ^a	5.2 ^b
	2.15 ^b		4.3 ^b		6.4 ^b		7.9 ^b	5.05 ^b	
	2.58 ^b							4.89 ^f	

^a nos calculs, ^b [71], ^c [70], ^d [73], ^e [74], ^f [75]

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs calculées de E_0 sont nettement inférieures à celle de l'expérience cités dans [70-73] et de même par rapport aux données théoriques [71] utilisant un calcul ab-initio basé sur la méthode des combinaisons linéaire des orbitales atomiques orthogonalisées (OLCAO) et au celles de [73] employant la méthode LMTO (the Linear Muffin-Tin Orbitals method). De leurs part les pics E_2 et E'_1 présentent des positions en énergie qui sont en général comparables à celles théoriques [70,71, 73] et expérimentales mentionnées dans [73]. Mais pour le pic E_1 on observe qu'il y a un accord total avec les valeurs expérimentales citées par Hosseini [70].

Dans cette partie, on a essayé aussi de voir l'effet de la pression sur les positions de ces pics. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (32-34) pour les différentes concentrations en soufre. Ces courbes montrent bien que ces positions sont légèrement sensibles à l'effet de

la pression. Cette constatation se traduit par le faible coefficient de pression $\partial E_i / \partial P$ obtenu par un fitage linéaire des courbes présentées par les figures (32-34). Les valeurs de ces coefficients obtenues pour cette phase B3 sont données dans le tableau 10.

Tableau-10 : Coefficients de pression pour les positions en énergie des pics E_1 , E_2 et E'_1 ainsi que le gap fondamental des matériaux CdS_xTe_{1-x}

	$\partial E_0 / \partial P$	$\partial E_1 / \partial P$	$\partial E_2 / \partial P$	$\partial E'_1 / \partial P$
$CdTe$	0.083	0.082	0.089	0.025
$CdS_{0.25}Te_{0.75}$	0.078	0.092	0.080	0.021
$CdS_{0.50}Te_{0.50}$	0.063	0.113	0.095	0.044
$CdS_{0.75}Te_{0.25}$	0.063	0.125	0.069	0.042
CdS	0.59	0.039	0.053	0.033

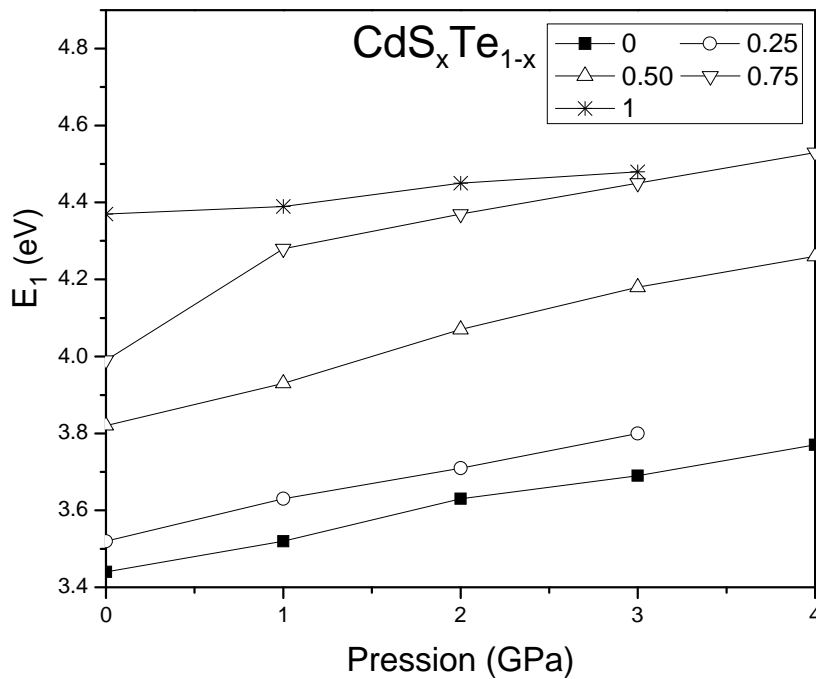


Figure 32 : position du pic E_1 en fonction de la pression

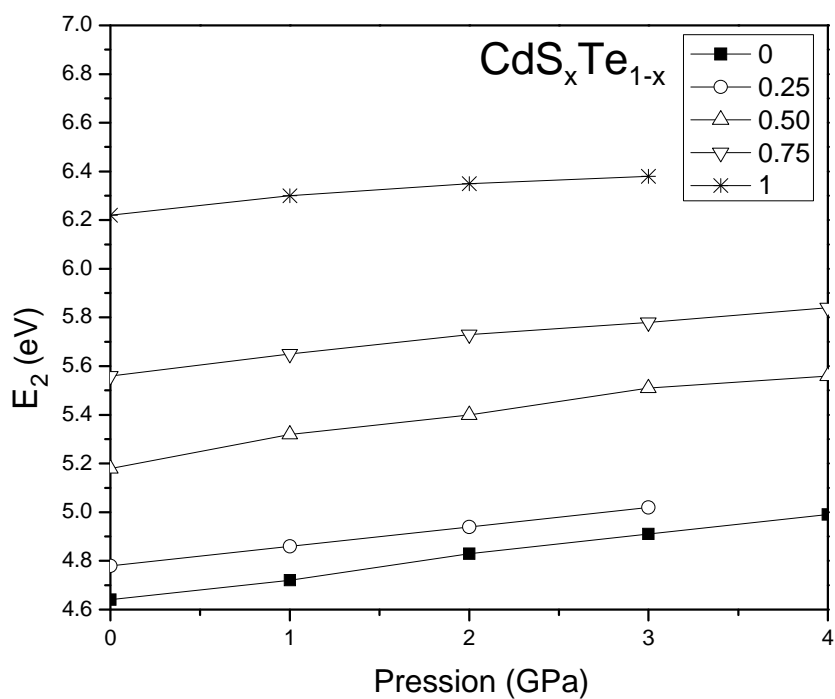


Figure33 : position du pic E₂ en fonction de la pression

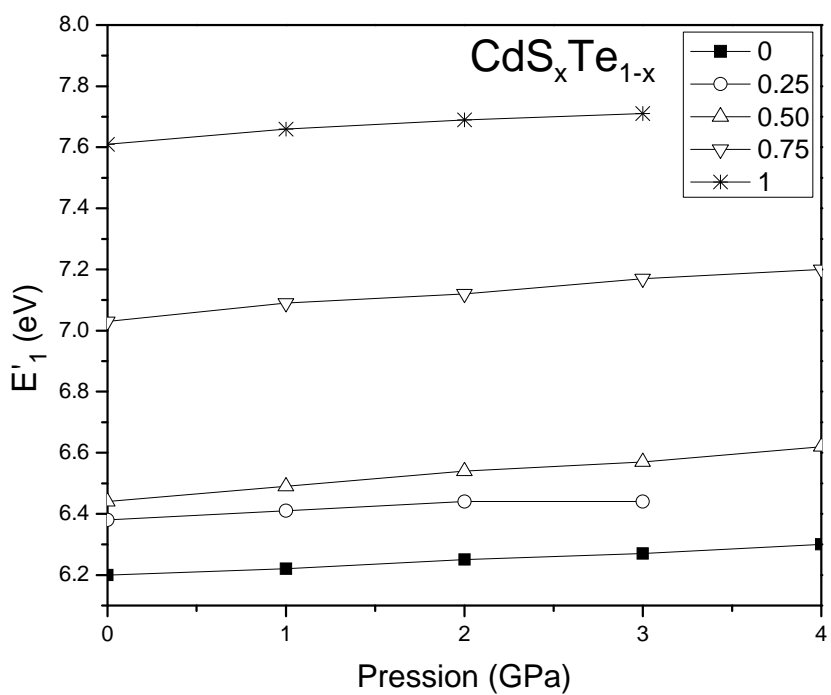


Figure34 : Position du pic E'₁ en fonction de la pression

Ce comportement de variation des positions des pics en énergie tend vers le même que les celui des gaps d'énergie (directs et indirects) sous pression (voir partie électronique). Ce qui implique que sous pression, les transitions des électrons entre les états de valence et les états de conduction deviennent plus coûteux en énergie.

b- Indice de réfraction $n(\omega)$ et coefficient d'absorption $k(\omega)$:

Les détecteurs à base de semi-conducteurs sont bien connus pour leurs hautes performances en spectrométrie des rayonnements nucléaires, en particulier dans le domaine des rayonnements électromagnétiques allant de quelques centaines d'eV (RX) à plusieurs MeV (rayons γ). Les progrès réalisés, tant sur les matériaux que sur les détecteurs, permettent maintenant de concevoir des systèmes d'imagerie des rayons X de qualité, ce qui traduit l'importance du calcul de ces quantités $n(\omega)$ et $k(\omega)$

Les résultats du calcul de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'absorption $k(\omega)$ en fonction de (ω) (énergie $\hbar\omega$) sont représentées respectivement par les figures 35 -36 pour différentes compositions en soufre. D'après ces courbes on constate que ces matériaux ont un pouvoir de réfraction maximum dans la gamme d'énergie de 2 à 4 eV. Par contre le coefficient d'absorption $k(\omega)$ présente un comportement inverse, en exhibant un maximum dans la gamme d'énergie de 6 à 9.0 eV. Les positions de ces maximums dépendent de la concentration (x) du soufre.

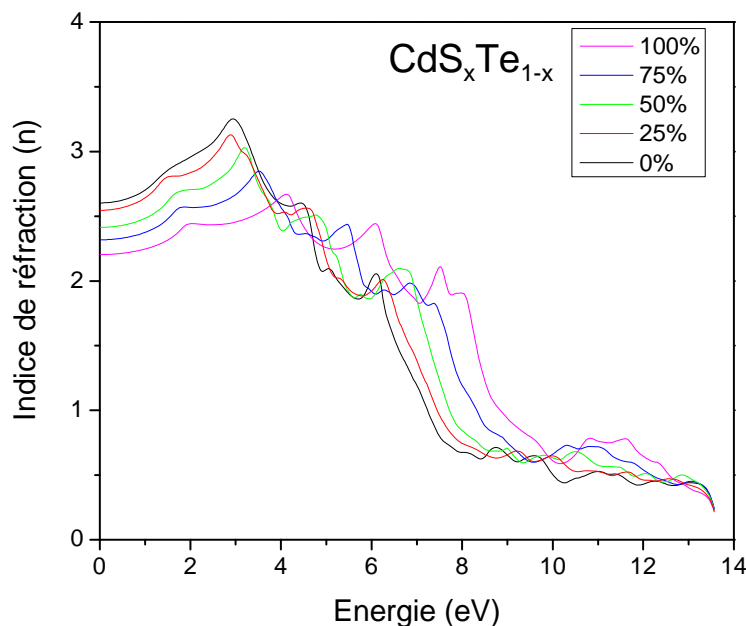


Figure 35 Indice de réfraction des composés CdS_xTe_{1-x} (phase B3 à 0 GPa)

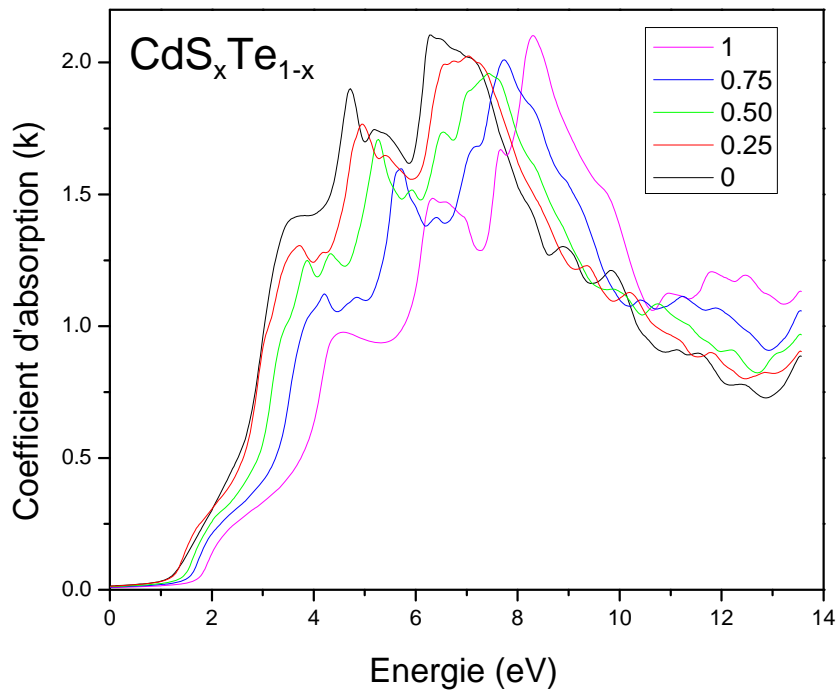


Figure 36 Coefficient d'absorption des composés CdS_xTe_{1-x} (B3 à 0 GPa)

Dans la figure 37, on illustre l'évolution de l'indice statique de réfraction n_0 en fonction de la pression pour différentes concentrations. On observe d'après cela, que cet indice dépend de la concentration et semble insensible à l'effet de la pression. Et enfin on reporte sur la figure 38 la variation de n_0 en fonction de (x) comparée avec les mesures expérimentales obtenues par K. Wei et al [74]. De cette figure on peut dire que nos valeurs calculées de n_0 sont en bon accord avec l'expérience, avec une fluctuation n'excédant pas 4%.

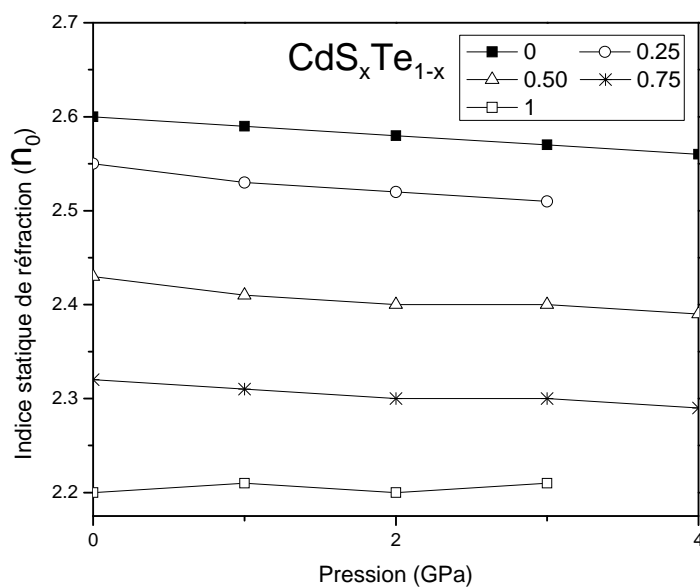


Figure 37 Indice de réfraction (n_0) de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la pression (B3)

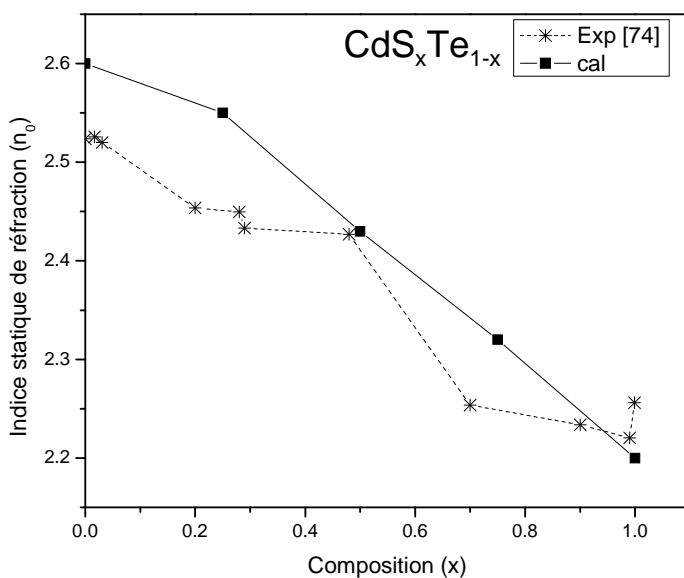


Figure 38: Indice statique de réfraction de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la composition (x)

Références :

- [1]. P.Hohenberg, W.Kohn, Phys.Rev.B **136** (1964) 864.
 - [2].P.Blaha, K.Schwarz, G.K.H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luitz, WIEN 2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by Karlheinz Schwarz (Techn. Universitat, Wien, Austria, 2001, ISBN-3-9501031-1-2.
 - [3]. E.Engel, S.H.Vosko, Phys.Rev.B **47** (1993) 13164.
 - [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30** (1947) 244.
 - [5] David .B. Laks and Sokrates T. Pantelides Phys.Rev. B **51**(1995)2570
 - [6] Chhanda Basu Chaudhuri, G. Pari, et al, Phys.Rev. B **60**(1999) 11846
 - [7] F. Drief, A. Tadjer, D. Mersi and H. Aourag, Cataysis Today **89**(2004) 343.
 - [8] G. Kalpana et al , Physica B **222**(1996) 223.
 - [9] P. F. Yuan et Z. J. Ding, Physica B **403** (2008) 1996
 - [10] D. Rached et al, phys. Stat. sol. (b) **240**, No. 3, (2003) 565
 - [11] F. Ali Sahraoui et al, Materials Letters **61** (2007) 1978
 - [12] Yung-Dong Guo et al Physica B **403** (2008) 2367
 - [13]. Prafulla Jha et al, J. Phys, Chem Solids Vol **59**, No. 5, pp. 559-603, 1998
 - [14] D. Varshney et al, Journal of physics and chemistry of solids **69**(2008) 60
 - [15] Aparna Chakrabarti, Phys. Rev., B **62** (2000) 1806.
 - [16] Sun-Ghil Lee and K.J. Chang, Phys. Rev., B **52** (1995) 1918.
 - [17]S. Duman et al, Phys.Rev.B**73**, (2006)205201
 - [18] P.E. Van Camp, V .E. Van Doren and J.L. Martins,Phys. Rev.B **55**, (1997) 775
 - [19] J. A. MAJEWSKI AND P. VOGL, Phys. Rev.B **35** (1987) 9666.
 - [20] F. Marinelli et al, Journal of Phys. and Chem of solids. **61** (2000) 1707.
 - [21] Arthur L. Ruoff et al , Phys. Rev. Letters, **81**, (1998) 2723.
 - [22] Hiroyuki Okuyama et al, Phys. Rev.B **57**, (1998) 2257
 - [23] Z. Charifi et al , J. Phys. : Condens. Mater **17**(2005)7077.
 - [24] D. Rached et al, Journal of physics and chemistry of solids **67**(2006) 1668
-

- [25] F. Ali Sahraoui et al, *Comp . Matr. Scie.* **41** (2008) 538
- [26] F. Marinelli and A. Lichanot, *Chem. Phys. Letters* **367** (2003) 430.
- [27] Zhining Xia et al, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **48**(2001) 701
- [28] Y. -D. Guo et al, *Physica B* **373** (2006) 334
- [29] M.D. Segall et al, *Condens. Matter* **14** (2002) 2717.
- [30] J.P. Perdew et al, *Phys. Rev B* **46**(1992) , 6671.
- [31] J.P. Perdew and Yue Wang. *Phys. Rev. B* **33**(1986) 8800.
- [32] J.E. Jaffe, R. Pandey and M.J. Seel, *Phys.Rev.B* **47**, (1993) 6299.
- [33] R.A Casali et al, *Solid State Communications*, Vol; **108**, N^o. 10, (1998) 793
- [34]M. Bilge et al. *Materials Chemistry and Physics* **111**(2008) 559
- [35] CHEN et al, *CHIN. PHYS. LETT.* Vol. 25, No. 3 (2008) 1064
- [36] Kate Wriqth and Julian D. Gale *Phys. Rev. B* **70** (2004) 035211
- [37] Bal K. Agrawal et al, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 14881
- [38] D. Wolverson and D. M. Bird , *Phys. Rev. B* **64** (2001) 113203
- [39] Sverre Froyen et al, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 10124
- [40] K.Wright, J. D. Gale, *Phys. Rev. B* **70**, 035211 (2004)
- [41] Y.D. Kim et al, *Phys. Rev. B* **49**, 7262 (1994)
- [42] M. Cote, O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **55**, 13025 (1997)
- [43] R.J. Nelmes, M.I. McMohan, *Semicond. Semimater.* 54, 145 (1998),
- [44] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, *Physica B* 373, 124 (2006)
- [45] *Numerical Data and Functional Relationships in Scienceand Technology*, edited by O. Madelung, M. Schulz, H.Weiss, Landolt-Borstein (Springer, Berlin, 1982), Vol. 17
- [46] Z. Charifi et al, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4083 (2005),
- [47] S. Saib, N. Bouarissa, *Solid State Electron.* **50**, 763 (2006),
- [48] F. El Haj Hassen et al, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 1871 (2004),
- [49] S. Saib, N. Bouarissa, *Phys. Stat. Sol. B* **244**, 1063 (2007)
- [50] O. Zakharov et al, *Phys. Rev. B* **50**, 10780 (1994)
- [51] S. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* **62**, 6944 (2000),
-

-
- [52] M. Asato et al, Phys. Rev. B **60**, 5202 (1999)
- [53] J. E. Jeffe, Ravindra Pandey, and A. B. Kunz, Phys. Rev. B **43**, (1991) 14030.
- [54] M. Haase and A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **96**(1992)6756.
- [55]. A.N.Mariano, E.P.Warekois, Science **142** (1963) 672.
- [56] Z. Charifi et al, J.Phys.: Condens. Matter **17** (2005)4083
- [57] H.C. Poon et al, J. Phys.:Condens. Matter **7** (1995) 2783
- [58] H. Okuyama et al , Phys. Rev.B **57** (1998) 2257
- [59] N. E. Christensen and O. B. Christensen, Phys. Rev.B **33** (1986) 4739.
- [60] J. A. Van Vechten, Phys. Rev.**187** (1969) 1007.
- [61] N. Bouarissa, Phys. Stat. Sol. B **231** (2002)391
- [62] N. Bouarissa, Europ. Phys. J. B **26** (2002)153
- [63] M. Boucenna, N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. **84** (2004)375
- [64]. D.J.Dunstan, B.Gil, K.P.Homewood, Phys.Rev.B **38** (1982) 7862.
- [65]. D.G.Thomas, J.Appl.Phys. **32** (1961) 2298.
- [66]. Y.F.Tsay, S.S.Mitra, B.Bendow, Phys.Rev.B **10** (1974) 1476.
- [67]. S.-H.Wei, A.Zunger, Phys.Rev.B **60** (1999) 5404.
- [68] K. Reimann et al,Phys. Stat. Sol. B **198**, 71 (1996)
- [69] A.Pourghazi, M. Dadsetani, Physica B **370** (2005) 35
- [70] S. M. Hosseini. Physica B **403** (2008) 1907
- [71]Ming-Zhu Huang and W.Y. Ching . Phy. Rev. B **47** (1993) 9449
- [72] E. Matatagui, A. G. Thompson and M. Cardona, Phy. Rev. **176**, (1968)950
- [73]M. Alouani, L. Brey, and N. E. Christensen . Phy. Rev. B **37** (1988) 1167
- [74] K. Wei et al, Journal of Applied Physics.,Vol. **85**, No. 10, 15 May 1999
- [75] F. Kootstra et al, Phy. Rev. B **62** (2000) 7071
-

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse consistait à étudier les propriétés mécaniques, électroniques et optiques des composés II-VI, à savoir les systèmes binaires MgX (X=S, Se, Te), ZnS et l'alliage CdS_xTe_{1-x}.

La méthode utilisée est celle du premier principe (*ab-initio*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) où les fonctions d'ondes sont projetées sur la base d'ondes planes ou ondes planes augmentées linéarisées implémentées respectivement dans les deux logiciels :

- CASTEP (*PP-PW*)

-Wien2k (*FP-LAPW*)

L'approximation de la densité électronique locale (*LDA*) (*Local Density Approximation*) et l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) (*Generalized Gradient Approximation*), ont été utilisées pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation dans le calcul des propriétés structurales et élastiques. Tandis que dans la détermination des propriétés électroniques et optique, le même potentiel a été évalué grâce à l'approximation (*EV-GGA*) développée par Engel et Vosko.

Les résultats obtenus de ce travail peuvent être résumés par les points suivants :

- Les systèmes étudiés se cristallisent en général dans la phase cubique B3 (Zincblende) et subissent sous des pressions hydrostatiques des transitions de phases vers B1 (NaCl) puis B2 (CsCl) à l'exception pour le cas du MgS et MgSe qui présentent dans les conditions normales de pression la phase B1 comme phase stable selon les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW sous l'approximation LDA et GGA pour le MgS, et sous la GGA pour le cas du MgSe.
 - Les pressions de transitions obtenues sont en général en accord acceptable avec celles disponibles dans la littérature.
-

- Les paramètres structuraux (a_0 : constante du réseau, B_0 : module de compression et B'_0 sa dérivée) obtenus par le LDA sont très proches de l'expérience que ceux donnés par la GGA.
 - Les constantes élastiques présentent un comportement linéaire en fonction de la pression. Ce caractère est indépendant de la phase étudiée et de l'approximation utilisée.
 - Les constantes élastiques calculées vérifient bien les critères de stabilité mécanique ($C_{11}+2C_{12}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}-C_{12}>0$) dans la phase structurale étudiée. Nos calculs ont montrés que les systèmes MgS et MgTe présentent mécaniquement ($C_{ij}(P)$) des transitions de phases à des pressions P_c différentes des pressions P_t obtenues thermodynamiquement ($H(P)$).
 - L'étude des propriétés électroniques de l'alliages CdS_xTe_{1-x} montre que ces systèmes ont un comportement semiconducteur à gap direct ($\Gamma-\Gamma$) dans la phase B3 c'est-à-dire pour $0 < P < 4\text{GPa}$, et présente un caractère métallique dans la phase B1 pour $P > 4\text{GPa}$, sauf le binaire CdS qui demeure semiconducteur mais en passant d'un gap direct ($\Gamma-\Gamma$) à un gap indirect (L-X).
 - Les différents gaps d'énergie de l'alliage CdS_xTe_{1-x} montrent une variation croissante que ce soit avec la pression ou la composition (x) en soufre.
 - Les coefficients linéaires de pression évalués pour les différents gaps énergétiques directs et indirects, pour les deux binaires CdTe et CdS, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles, sauf le coefficient du gap ($\Gamma-X$) pour le CdTe, qui est complètement différent des résultats théoriques que se soit en valeurs ou en signe.
 - L'étude des propriétés optiques des composés CdS_xTe_{1-x} a montré que:
 - La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ présente trois pics principaux E_1 , E_2 et E'_1 , désignant des transitions entre la dernière bande de valence et les deux premières bandes de conduction: Les pics E_1 , E'_1
-

caractérisent les transitions L^V-L^C selon la direction [111] tandis que le pic E_2 définit les transitions X^V-X^C selon la direction [100]. Les positions en énergie de ces pics se comparent bien avec les données disponibles dans la littérature et notamment pour les parents CdS et CdTe. Ces positions dépendent de la composition (x) en soufre et présentent un comportement linéaire vis-à-vis de la pression avec un faible coefficient de pression.

- L'alliage étudié exhibe un grand indice de réfraction $n(\omega)$ dans la gamme des énergies de 0 à 4 eV. En revanche le coefficient d'absorption $k(\omega)$ présente un pic maximum dans la gamme de 6 à 9 eV dont la position dépend de la composition (x) en soufre.

Résumé

Le sujet de cette thèse a pour but la détermination des propriétés mécaniques, électroniques et optiques des composés II-X (X= S, Se et Te) à savoir les composés ZnS, MgS, MgSe, MgTe et CdS_xTe_{1-x}, en utilisant le calcul ab-initio basé sur les méthodes: PP-PW (Pseudopotential Planes Waves) et FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Planes Waves).

Les résultats obtenus révèlent que les systèmes étudiés présentent en majorité la phase B3 comme la phase la plus stable dans les conditions normales de pression. Les pressions de transition P_t se comparent bien avec les données théoriques et expérimentales disponibles. Les constantes élastiques vérifiant bien les critères de stabilité mécanique, exhibent un comportement linéaire en fonction de la pression.

Les composés CdS_xTe_{1-x} qui sont des semiconducteur dans la phase B3 présentent un caractère métallique dans la phase B1 ($P > 4$ GPa) sauf le CdS qui reste semiconducteur mais en passant d'un gap direct (Γ - Γ) à un gap indirect (L - X). Les différents gaps d'énergies montrent une variation croissante que se soit avec la pression ou la composition (x) en soufre. Les propriétés optiques de l'alliage CdS_xTe_{1-x} montrent que les résultats obtenus de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$, le coefficient d'absorption $k(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont en général en bon accord avec les données disponibles et notamment pour les binaires CdS et CdTe à pression nulle.

Abstract

The thesis subject is the determination of the mechanical, electronic and optical properties of II-VI compounds (with the VI element it is S, Se or Te) such as the ZnS, MgS, MgSe, MgTe and CdS_xTe_{1-x} compounds, using an ab-initio calculation based on the methods : PP-PW (Pseudopotential Planes Waves) and FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Planes Waves).

The gotten results reveal that the studied systems present in majority the B3 phase as stable phase in the normal conditions of pressure. The transition pressures P_t are in well agreement with the available theoretical and experimental data. The elastic constants verifying well the mechanical criteria's stabilities, exhibit a linear behaviour function the pressure.

The CdS_xTe_{1-x} compounds which are semiconductors in the B3 phase, present a metallic character in the B1 phase ($P > 4$ GPa) except the CdS that remains semiconductor but passing from a direct gap (Γ - Γ) to an indirect gap (L - X).

The different energy gaps show an increasing variation with the pressure and with the sulphur composition (x). The optic properties of the CdS_xTe_{1-x} alloys show that the obtained results of the dielectric constant $\epsilon(\omega)$, the absorption coefficient $k(\omega)$ and refractive index $n(\omega)$ are in general in good agreement with the available data, notably for the binary compounds CdS and CdTe at zero pressure.

$MgSe$; MgS ; ZnS , (Te Se S VI) II- VI
 : DFT . CdS_xTe_{1-x} ; $MgTe$
 FP-LAPW PP-PW

Pt , $B3$

, C_{ij} .

, $B3$ CdS_xTe_{1-x}

CdS ($P > 4 \text{ GPa}$) $B1$

$(\Gamma-\Gamma)$

. ($L-X$)

CdS_xTe_{1-x} .

$k(\omega)$, $\epsilon(\omega)$

$n(\omega)$

$CdTe$ CdS