

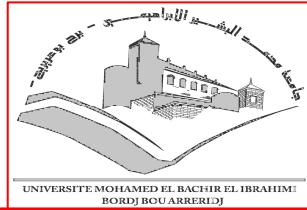
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi « Bordj Bou Arreridj »

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : MASTER

Filière : Physique
Option : Physique des Matériaux

THÈME

**ETUDE Ab-initio DES PROPRIETES STRUCTURALES,
ELASTIQUES ET OPTOELECTRONIQUES DU
SEMICONDUCTEUR CaX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).**

Préparé par :

Saoudi Oum essaad

Soutenu le : 15/09/2021

Devant le jury :

Président : Baghdadadi moula

MCB

Université de Bordj Bou Arreridj

Rapporteur : Khaldi Abd El ghani

MCA

Université de Bordj Bou Arreridj

Examineur : Yacine sahnoune

MCA

Université de Bordj Bou Arreridj

2020-2021

A decorative scroll graphic with a central text box. The scroll is white with a black outline and features three grey circular accents at the top-left, top-right, and bottom-left corners, suggesting it is unrolled. The word "Remerciement" is written in a bold, black, serif font across the center of the scroll.

Remerciement

الشكر

قال الله تعالى : ((رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ وَعَلَى وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلْنِي بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ)) سورة النمل الآية 19 .

نحمد الله كثيرا و نشكره شكرا جزيلاً على فضله و عطائه و كرمه، نحمده لأنه سهل المبتغى و ذلل لنا الصعاب، و هون علينا المتاعب، أعاننا على إتمام هذا العمل الذي نسأله أن يكون خالصاً لوجهه الكريم.

واعترافاً بالفضل والتقدير للجميل لا يسعنا بعد انتهائنا من إعداد هذه المذكرة إلا أن نتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى:

الأستاذ "عبد الغني خالدي" على توجيهاته القيمة ونصائحه الطيبة وكان له الفضل في إتمام هذا العمل، جعل الله ذلك في ميزان حسناته إلى يوم الدين.

كما نتوجه بأسمى عبارات الشكر و التقدير إلى:

الأستاذ مولى على المعلومات التي قدمها لنا ومختلف النصائح والتوجيهات وجزاهم الله عنا كل خير .

و إلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد و لم ييخل علينا بالنصح و الإرشاد طوال مسيرتنا العلمية .

A decorative scroll graphic with a black outline and grey shading on the rolled-up ends, framing the central text.

Dédicace

إهداء

إلى من قال فيهما الرحمان عَزَّ وَجَلَّ: "وَقَضَىٰ رَبُّكَ أَلَّا تَعْبُدَ إِلَّا إِيَّاهُ وَبِالْوَالِدَيْنِ إِحْسَانًا "

أهدي هذا العمل المتواضع إلى من ربياني وسهرا على راحتي

إلى من أنارا لي درب العلم والمعرفة والى من أكن لهما العرفان والتقدير إلى أُمِّي العزيزة الغالية أطال

الله عمرهما كما أهدي هذا العمل أبي الغالي رحمه وجعله من أهل الجنة

إلى أخوتي وأخواتي حفظهم الله ورعاهم

وإلى سندي ومشجعي زوجي الغالي على إتمام هذا العمل "جمال الدين" وابنتي العزيزة "جوري"

حفظهما الله ورعاهما

وإلى الأساتذة الأفاضل

وإلى جميع الزميلات والزملاء

وإلى رفقاء الدرب التعليمي

وإلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد.

ام الساعد

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends. The scroll is positioned horizontally across the middle of the page.

Sommaire

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale.....	01
Référence	03
<u>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)</u>	
I.1. Introduction	01
I. 2. Equation de Schrödinger.....	01
I.3.Approximation proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.....	02
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).....	02
I.3.2. Approximation de Hartree	03
I.3.3. Approximation Hartree-Fock	03
I. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	03
I. 4.1. La densité électronique	04
I.5.Modèle de Thomas Fermi	04
I.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn(La DFT comme une théorie de plusieurs corps).....	06
Théorème 1.....	06
Théorème2.....	06
I.7.L'idée de Kohn et Sham.....	07
I.7.1.Equations de Kohn et Sham	08
I.8.Approximation de la densité locale	10
I.9. Approximation du gradient généralisé	11
I.10. Méthode du pseudo-potentiel	11
Bibliographie	13

Chapitre II : Généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs

I. Introduction	15
II. Définitions et propriétés générales	15
II.1. Propriétés structurales	15
a) Structure Zinc Blende (sphalérite).....	16
b) Structure hexagonale (wurtzite).....	16
c) Structure chlorure de sodium (NaCl).....	17
d) Structure chlorure de césium (CsCl)	18
II-2- Différents types de Semi conducteurs	18
II-2-1- Semi conducteur intrinsèque	18
II-2-2- Semi conducteur extrinsèque	19
II-2-2-a-Type n	19
II-2-2-b- Type p	19
II-3-Propriétés Electroniques	19
II-3-1 Gap direct et gap indirect	19
II-3-2 Transitions inter bandes	20
II-3-3-Structure de bandes	21
II.4. Propriétés optiques	21
II- 4 -1- Absorption fondamentale	22
II- 4 -2- Emission spontanée	22
II- 4 -3- Emission stimulée	22
II.5.Propriétés élastiques.....	22
II.5.1.Introduction	22
II-5-2.Elasticité cristalline.....	23
II-5-3.Tenseur de déformation	23

II-5-4.Relation contrainte-déformation	25
II-5-5.Cisaillement simple.....	26
II-5-6.Les conditions de stabilité mécanique	26
II-2-9-2.Les factor anisotropes	27
III.Chalcogénures de Calcium CaX (X=S, Se, Te).....	27
IV. Première zone de Brillouin	28
V.Applications des semi conducteurs	29
V-1. Sources de la lumière	29
a)Diodes électroluminescentes	29
b) Lasers	29
V-2. Photovoltaïque	29
V-3. Biologie	30
VI. Conclusion	30
bibliographique	31
 <u>Chapitre III : Résultats et discussion</u>	
I. Introduction	32
II.1. Détails de calculs	32
II.2. Configuration électronique des composés	32
III. Etude des propriétés structurales des composés CaS, CaSe et CaTe.....	33
IV. Etude des Propriétés élastiques	34
IV.1.Constantes élastiques.....	34
IV.2.1.Anisotropie	35
IV.2.2.Ductilité-Fragilité	35
V. Etude des Propriétés optiques	36
V.1.Absorption	36

V.2. Conductivité	36
V.3. Indice de réfraction.....	37
V.4. Réflectivité	38
VI. Etude des Propriétés électroniques de composés CaS, CaSe et CaTe	39
VI. 1. Structure de bandes	39
Bibliographique	42
Conclusion générale.....	43
Perspectives.....	44

Liste des figures

I.1: Pseudo-fonctions d'onde de valence et du potentiel.

II.1: La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux [1].

II.2 : Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI (**a**) Zinc blende à gauche, (**b**) wurtzite.

II.3: Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).

II.4 : Structure de type chlorure de césium CsCl (B2).

II.5: Transitions inter bandes a) Gap directe b) Gap indirecte.

II.6: Les transitions optiques directes et indirectes

II.7: Structure cristalline rocksalt (**NaCl**) : (a) **CaS**, (b) **CaSe**, (c) **CaTe**.

II.8: Première zone de Brillouin de la structure rock-Salt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.

III.1: Structure cristalline de composé CaTe.

III.2: Spectre absorption en fonction de fréquence pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

III.3: Spectre conductivité en fonction de fréquence pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

III.4: Spectre d'indice de refraction en fonction de fréquence pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

III.5: Spectre de réflectivité en fonction de fréquence pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

III.6: Structure de bande pour CaS ($E_g = 2.379$ eV).

III.7: Structure de bande pour CaSe ($E_g = 2.131$ eV).

III.8: Structure de bande pour CaTe ($E_g = 1.549$ eV).

Liste des Tableaux

(III-1): les configurations utilisées dans le calcul pour la structure (rocksalt).

(III-2): Le paramètre du réseau a_0 (Å), le module compressibilité B en (GPa) et le volume (Å³) comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour les composés CaS, CaSe, CaTe.

(III-3)): Les paramètres élastiques pour les composés CaS ,CaSe ;CaTe.

(III-4): Gaps énergétiques en eV de CaS, CaSe et CaTe.

Introduction générale

Introduction générale

Les méthodes de calcul des propriétés physiques mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes dites: Ab-initio qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir de premiers principes. Il suffit de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique [1].

Parmi les méthodes Ab-initio les plus performantes actuellement, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qu'est une méthode appropriée à la modélisation des solides, par la simplification drastique qu'elle apporte aux équations de la mécanique quantique.

Cependant, même si la DFT est une méthode très puissante de simulation, sa mise en œuvre numérique reste coûteuse en temps de calcul. Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique.

Une approximation induite par la théorie de la fonctionnelle de la densité est l'utilisation d'une fonctionnelle donnant l'énergie d'échange et corrélation, pour laquelle différentes approximations sont possibles. Parmi ces approximations, la méthode des ondes planes (PW) qui est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul des propriétés physiques des solides dans le cadre de la théorie de la DFT [1].

Une autre approximation consiste à utiliser des pseudos potentiels. Cette technique basée sur l'idée de séparer les électrons de cœur, qui sont traités dans l'approximation de cœur gelé, des électrons de valence qui sont traités explicitement.

Ce mémoire a pour but de contribuer à l'étude des propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques de l'un des matériaux III-V, c'est le CaX ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) en utilisant la méthode des ondes planes - pseudo potentiel (PW - PP) implémentée dans le code CASTEP [2]. Ce mémoire est divisé en deux grandes parties :

La première présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail et qu'est rédigée dans les deux premiers chapitres. Dans le premier chapitre, on a parlé d'une manière générale sur les différentes méthodes de calcul des propriétés physiques des matériaux,

Introduction générale

notamment les fondements de la DFT, et la théorie du pseudo potentiel. Dans le deuxième chapitre on a parlé sur les principaux concepts théoriques des propriétés élastiques des solides.

La deuxième partie de ce mémoire rédigée dans le troisième chapitre dans lequel on présente les résultats de nos calculs Ab-initio des propriétés structurales et élastiques du semi-conducteur $CaX(X=S, Se, Te)$ dans sa phase rock-Salt. Ce composé appartient à la famille des semi-conducteurs III-V qui sont généralement des matériaux à grand gap d'énergie, particulièrement intéressants pour leurs applications technologiques en particulier dans la réalisation de composants optoélectroniques. Les résultats obtenus sont ensuite confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques d'autres chercheurs.

Finalement, on termine ce travail par une conclusion générale.

Introduction générale

Références :

[1] N. Cheref, Mémoire de Master, Université de Bordj Bou Arreridj (2013).

[2] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2717 (2002).

Chapitre I :
**Théorie de la fonctionnelle de la
densité(DFT)**

I.1. Introduction :

Les propriétés physiques d'un système solide, illustrées par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en oeuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons [1].

I. 2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]:

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

Ou \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien.

E est l'énergie totale du système.

Ψ est sa fonction d'onde.

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitue de N électron (él) et de M (noy), l'opérateur hamiltonien sera tel que [3]:

$$H = T_{el} + T_{noy} + V_{noy-el} + V_{el-el} + V_{noy-noy} \quad (\text{I.2})$$

T_{el} : L'énergie cinétique de M électrons De masse m_e .

$$T_{\text{él}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \quad (\text{I.3})$$

T_{noy} : L'énergie cinétique des N noyaux de masse M_n .

$$T_{\text{noy}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad (\text{I.4})$$

$V_{\text{noy-él}}$: Interaction coulombienne attractive noyau-électron.

$$V_{\text{noy-él}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.5})$$

$V_{\text{él-él}}$: Interaction coulombienne répulsive électron-électron.

$$V_{\text{él-él}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

$$V_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.7})$$

e : la charge de l'électron.

m_e : La masse de l'électron.

M_n : La masse de noyau.

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

R_i, R_j Définissent les positions des noyaux (i) et (j), respectivement.

z_i, z_j : sont les nombres atomiques des noyaux (i) et (j), respectivement.

Mais, une solution exacte de cette équation est impossible car il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_a)$ corps en interaction (on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 1022 atomes). Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée [4].

I.3. Approximation proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger :

I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique) :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante [5].

$$H_{\text{total}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad (\text{I.8})$$

La solution de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien,

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.9})$$

$$H_e \Psi_e = [T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}}] \Psi_e \quad (\text{I.10})$$

L'équation obtenue (I.10) est plus simple que l'originale (I.1), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de *Hartree* [6].

I.3.2. Approximation de Hartree :

En 1928, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [6]. Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [6], qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique comme le produit direct des fonctions d'ondes monoélectroniques [7] telle que :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_{1(r_1)} \Psi_{2(r_2)} \dots \dots \dots \Psi_{N(r_N)} \quad (\text{I.11})$$

I.3.3. Approximation Hartree-Fock :

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Pour corriger ce défaut, Fock [9] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [9]:

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.11})$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ Est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\Psi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$ Est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

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

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [10, 11] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [12] d'une part et

Kohn et Sham [13] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

I. 4.1. La densité électronique :

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [14], par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut Ne (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) \quad (\text{I.12})$$

$$\int \rho(\vec{r}) dr = Ne \quad (\text{I.13})$$

I.5. Modèle de Thomas Fermi :

Les premiers modèles de fonctionnelle de la densité sont apparus les années 30, c'est-à-dire bien avant la justification théorique apportée par Hohenberg et Kohn. [15]

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Thomas [16] (1903-1992) et Enrico Fermi [17] (1901-1954) en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque h^3 de volume. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi.

$$V_f = \left(\frac{4}{3} \right) \pi p_f^3(r) \quad (\text{I.14})$$

$p_f(r)$: L'impulsion de Fermi (ou quantité de mouvement de Fermi)

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$\rho(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (\text{I.15})$$

La résolution de cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(r)]^{5/3} d^3r \quad (\text{I.16})$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(r)]^{5/3} d^3r + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{I.17})$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, par ce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi par ce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930.

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl Von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique :

$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} dr \quad (\text{I.18})$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [18].

I.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn(La DFT comme une théorie de plusieurs corps) :

En mécanique quantique, si l'on connaît le nombre d'électrons d'un système N et le potentiel externe auquel il est soumis(l'attraction électron- noyaux), la fonction d'onde de l'état fondamental et la densité électronique associée sont déterminées. La réciproque fut démontrée en 1964. C'est le premier théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [19] :

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [20], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V^{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelle GS pour ground-state) est non dégénéré.

Théorème 1:la densité électronique $\rho(r)$ du système dans son état fondamental non dégénéré, détermine de manière unique le potentiel externe $V^{ext}(r)$.

$$\rho(r) = N \int \Psi_{GS}^*(r, r_2, r_3, \dots, r_N) \Psi_{GS}(r, r_2, r_3, \dots, r_N) dr dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (\text{I.19})$$

Dans le terme « unique » nous devons comprendre « unique à une constante additive près ». En effet, la fonction d'onde GS du système, et par conséquent la densité de charge, ne sont pas modifiées si une constante est ajoutée au potentiel externe.

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème2:il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F(\rho)$ indépendante du potentiel externe $V^{ext}(r)$, qui s'écrit

$$F[\rho] \equiv \langle \Psi_{GS}^{[\rho]} | T + V^{ee} | \Psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + V^{ee}[\rho] \quad (\text{I.20})$$

Où $T[\rho]$ et $V^{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E \equiv E[\rho] = F[\rho] + \int V^{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{I.21})$$

Et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de $E[\rho]$ ou $\rho(r)$ est normalisée par

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{I.22})$$

Où :

N: nombre d'électrons dans son état fondamental

Est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (eq I.19). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F(\rho)$ Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Le fait que l'énergie totale est variation elle constitue la clé de l'utilité de la DFT.

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Remarque : Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E \equiv E[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] \quad (\text{I.23})$$

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F(\rho)$ En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour $T(\rho)$ la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des N électrons en interaction.

I.7.L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quel que soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [21], de considérer un système fictif de N électrons indépendants ($V^{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{I.24})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales ψ_i :

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (\text{I.25})$$

A partir de la densité (eq I.24), on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.26})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V^{ee}[\rho] - E_H[\rho]. \quad (\text{I.27})$$

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de Hohenberg et Kohn dit que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r) V^{ext}(r) dr \quad (\text{I.28})$$

Où la densité électronique est définie par l'équation (I.24)

I.7.1. Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans l'équation (I.28), Kohn et Sham ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(r)$, mais par rapport aux orbitales. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormées. Il faut donc contraindre

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (\text{I.29})$$

On définit alors la fonctionnelle

$$\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) \quad (\text{I.30})$$

Où les coefficients ϵ_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de (ρ) avec les contraintes (eq I.29) sont ensuite donnés par la solution de l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \sum_{ij} \epsilon_{ij} \psi_j \quad (\text{I.31})$$

Avec :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.32})$$

Comme le potentiel $V^{eff}(r)$, appelé aussi potentiel de Kohn-Sham, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont tous deux réels), le hamiltonien effectif de l'équation (I.25) est hermétique. Donc la matrice ϵ_{ij} est hermétique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{eff} \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{I.33})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon autocohérente les équations de Kohn-Sham (I.33). Ce sont des équations de type Schrödinger, dont les solutions sont des orbitales mono électroniques. Après résolution des équations (I.33), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par:

$$E_{GS} = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} dr \quad (\text{I.34})$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (eq I.28) est aussi la densité du système de N électrons en interaction [22]. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (I.32) sous la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.35})$$

I.8.Approximation de la densité locale :

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte et inutile, en une théorie approchée mais très utile (et très utilisée). La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ (eqI.27 et eqI.32) :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{I.36})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Utiliser l'approximation de la densité locale (eq I.36) pour une molécule ou un solide revient à supposer que l'on peut obtenir l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène en appliquant les résultats d'un gaz homogène d'électrons à des portions infinitésimales de la distribution électronique inhomogène, ayant chacune $\int \rho(r) dr$ électrons, puis à sommer sur tout l'espace les contributions individuelles $\int \varepsilon_c(\rho) \rho(r) dr$.

Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant (eq I.35) devient:

$$V_{xc}^{LDA}[r] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I.37})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}^{LDA}(r) \right) \psi_i = \epsilon_0 \psi_i \quad (\text{I.38})$$

La résolution autocohérente des équations (I.38) est souvent connue dans la littérature sous le nom de méthode LDA.

La fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I.39})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.40})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_x(\rho)$ sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [23]. Ces valeurs ont été interpolées pour avoir une forme analytique de $\varepsilon_x(\rho)$. Il existe ainsi différentes para métrisations, numériques ou analytiques, de $\varepsilon_x(\rho)$. L'une d'elle est plus connue des utilisateurs de programmes de dilution multiple, il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Hedin et Lundqvist (1971) [24].

On peut appliquer la LDA à des systèmes dont la densité électronique ne varie pas trop mais, en réalité, il est difficile de justifier formellement son utilisation pour des systèmes très inhomogènes, telles que les molécules. L'impact de la LDA en physique des solides est resté limite jusqu'à la fin des années 1970, quand les travaux de Zunger et Freeman (1977) et ceux de Moruzzi et al. (1978) ont montré la faisabilité de cette approche dans la détermination des propriétés des solides et ce avec une bonne précision.

I.9. Approximation du gradient généralise :

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r. C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralise (Generalized Gradient Approximation ou GGA). La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction f_{xc} qui dépend de la densité en r, et du gradient de la densité en r :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (\text{I.41})$$

A nouveau, comme pour la LDA, il existe différentes para métrisation de la GGA [25]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

I.10. Méthode du pseudo-potentiel :

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi_{pS}(r)$ (**figure I.1**) L'égalité $\Psi_{pS}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur

d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi_{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [26].

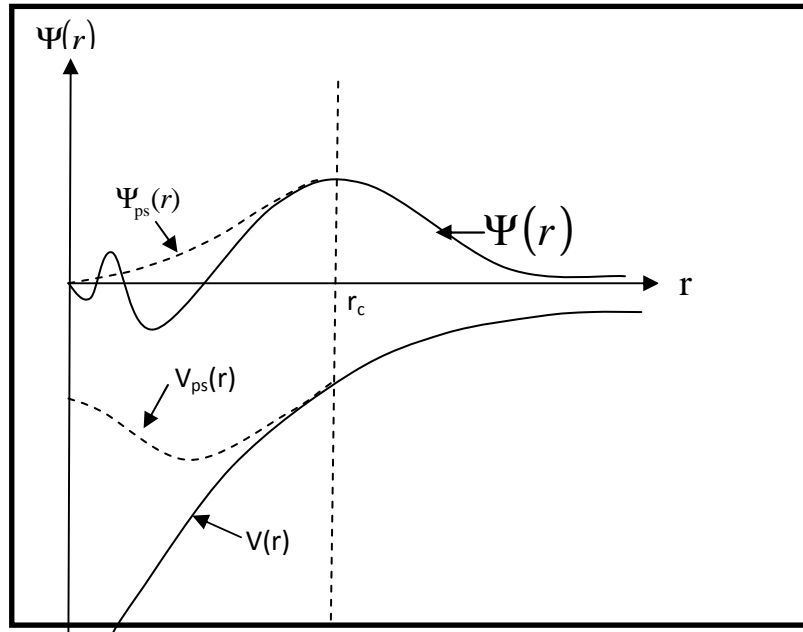


Figure I.1: Pseudo-fonctions d'onde de valence et du potentiel.

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres. L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation.

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo potentiel seront lisses.

Pour que le pseudo potentiel soit intéressant à utiliser, il doit être transférable. C'est-à-dire qu'une fois créée dans un environnement chimique donné, généralement l'atome isolé, il doit pouvoir donner des calculs précis pour d'autres environnements chimiques, comme le solide. Ainsi, on pourra générer le pseudo potentiel dans une configuration simple à calculer (par exemple atomique) et ensuite le transférer dans des configurations beaucoup plus complexes.

Bibliographie

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [3] Mlle HEBBOUR Nadjet, Etude ab initio des propriétés physiques des pérovskites à haute permittivités diélectriques, Mémoire de magistère de l'université de Mohamed Boudiaf, Oran, (2010).
- [4] Sassi AOUADI, Calcul ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamique des semi conducteurs III-V a base de phosphore, Thèse de Doctorat de l'université de Badji mokhtar, Annaba, (2009).
- [5] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87,457 (1927).
- [8] V.Fock, Z.Physik, 61(1), 126-148, (1930).
- [9] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B 51,17431 (1995).
- [10] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, p 542 (1928).
- [11] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn : Phys. Rev. B 136. 864 (1964).
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [14] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [15] Claude Le Bris, Méthodes Mathématiques en Chimie Quantique, Springer.
- [16] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
- [17] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [18] E. Fermi, Rend.Lincie. 6, p602 (1927).
- [19] Muriel Gargaud, Philippe Claeys, Hervé Martin. Des Atomes Aux Planètes Habitables, Universitaires de Bordeaux, Pessac, 2005.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical Review. B136, 864 (1964).
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation. Phys. Rev. A140, 1133 (1965).
- [22] N. Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the kohn and sham theory. Phys. Rev. A30, 2183 (1984).
- [23] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [24] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potential. J. Phys. C: Solid state Phys. 4, 2064 (1971).

[25] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).

[26] N. Lebga, mémoire de magister, « Calcul Ab-Initio des propriétés structurales et électroniques des semi-conducteurs III-V » Université Ferhat Abbas, 2004.

Chapitre II :
**Généralités sur les propriétés physiques
des semi-conducteurs**

I. Introduction :

Par leurs propriétés électriques, les matériaux peuvent être classés en trois groupes: les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. Dans ce chapitre, nous nous proposons de donner des rappels bibliographiques sur les propriétés physiques des semi-conducteurs. Nous nous intéresserons plus en détail aux semi-conducteurs binaires et en particulier les chalcogénures du calcium CaX ($X= \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Une étude des propriétés physiques du CaX ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), qui est au centre de notre étude, sera effectuée en dernier.

II. Définitions et propriétés générales :

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{Cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \text{Cm}^{-1}$). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau) [2-19]. La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux est schématisée sur la figure I.1.

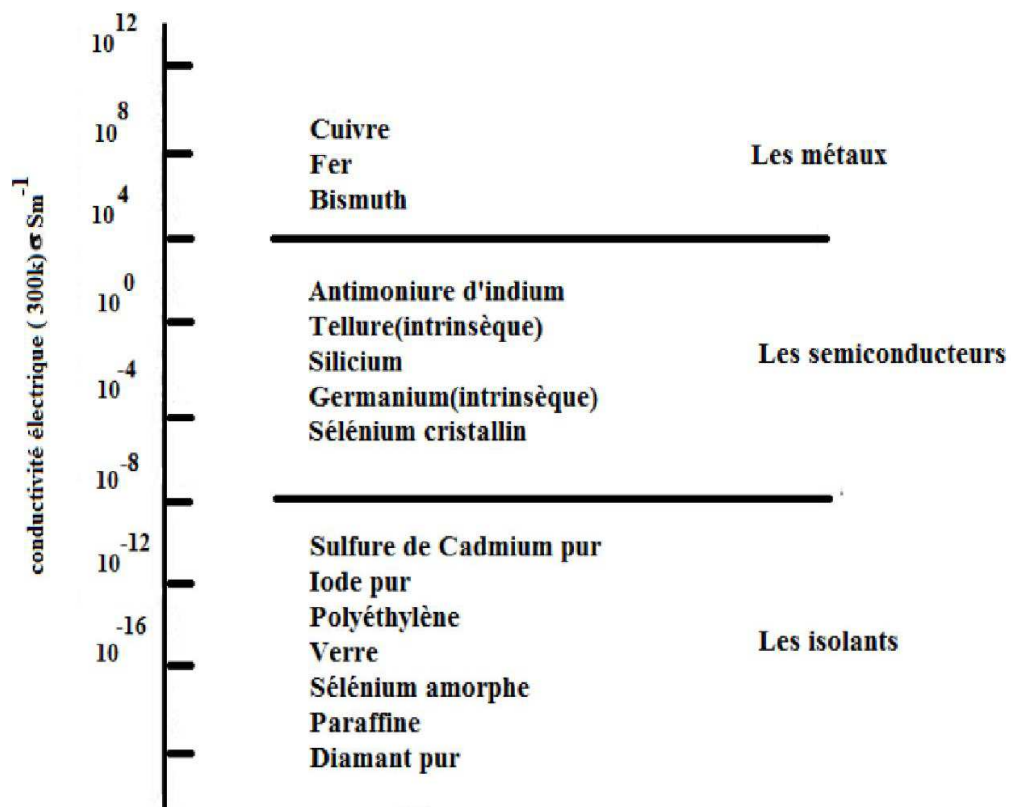


Fig.II.1: La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux [1].

II.1. Propriétés structurales :

Le semi conducteur dont il est question dans cette recherche est de type II-VI, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev

(Annexe I) et d'un élément de la colonne VI. L'atome de zinc étant de type II, il possède deux électrons de valence sur une orbitale s , sa configuration électronique étant : $[Zn] = [Kr] 4d^{10}5s^2$.

L'atome de soufre est de type VI. Sa configuration électronique étant : $[S] = [Ne] 3s^2 3p^4$, il possède six électrons de valence sur des orbitales s et p et l'atome de Sélénium possède six électrons de valence sur des orbitales s et p : $[Se] = [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^4$. La liaison de ZnS résultant de l'hybridation sp des orbitales atomiques, est covalente avec une part d'ionité. La nature de la liaison entre le soufre et du sélénium et de ($2anion$) très électronégatif et le zinc ($Zn^{+2}cation$) très électropositif est ion- covalente.

L'élément Zn sur sont dernière orbitale s contre 4 sur les orbitales s et p de l'élément IV S , Se et Te . La liaison II-VI est une liaison covalente avec, en plus, une part ionique non négligeable qui provient de la différence d'électronégativité entre l'anion (Se , S et Te) et le cation (Zn). Cette ionité donne aux semi-conducteurs II-VI des propriétés intéressantes pour des applications optiques dues aux larges bandes interdites et aux fortes interactions coulombiennes qu'ils possèdent. Les semi conducteurs II-VI ont généralement des structures cristallines de compacité maximale soit cubique (type zinc blende), soit hexagonale (type wurtzite).

a) Structure Zinc Blende (sphalérite) :

A chaque noeud sont associés deux atomes A(II) et B(VI); les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. La structure cubique zinc blende dite aussi sphalérite, ayant le groupe ponctuel de symétrie $\bar{F} 43m$ (n° 216), présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Les atomes du type II sont situés en : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type VI en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$. Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure II.2.a). Ainsi les semi-conducteurs ayant un tel groupe de symétrie voient les composantes de leur tenseur de susceptibilité optique réduites en un nombre restreint de composantes indépendantes.

b) Structure hexagonale (wurtzite) :

Dans ce cas les atomes A et B sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (figure II-2.b). La structure hexagonale dite aussi wurtzite confère au matériau une classe de symétrie ponctuelle ($6mm$) qui réduit considérablement le nombre des composantes indépendantes du tenseur de susceptibilité optique. Les atomes du type II occupent les

positions cristallographiques : $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$, et les atomes du type VI occupent les positions $(0,0,u)$ et $(2/3,1/3,1/2+u)$, avec $u = 3/8$. Bien que le II-VI à base de zinc se cristallise dans les deux structures, la plus stable est la sphalérite. Celle-ci se transforme en structure hexagonale dès que la température atteint 1020°C [2].

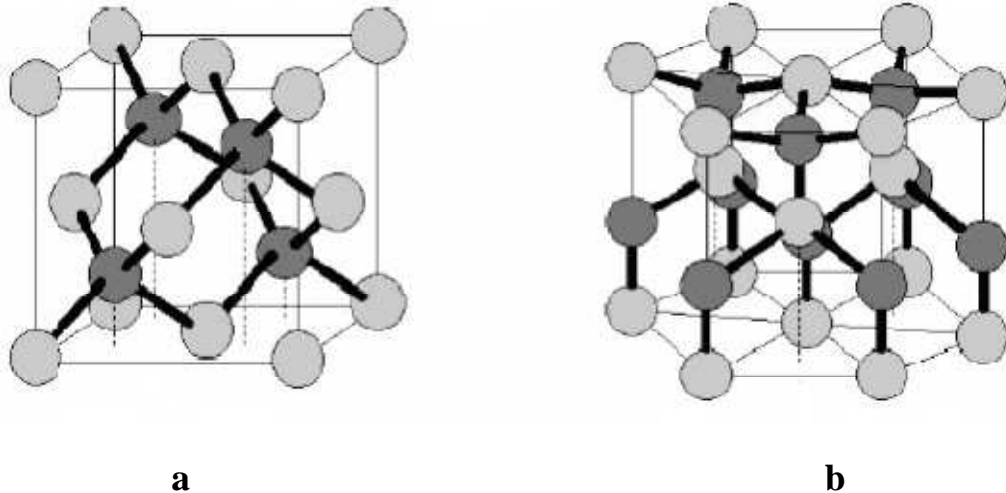


Figure. II.2 : Structures cristallographiques des semi-conducteurs II-VI (**a**) Zinc blende à gauche, (**b**) wurtzite.

c) Structure chlorure de sodium (NaCl) :

Ou encore la phase B1, ce type de structure est constitué d'un nombre égal d'ions de sodium et d'ion de chlorure, (voir la figure II.3), placé alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle façon que chaque ion possède six ions de l'autre espèce comme plus proches voisins. Son groupe d'espace est $Fm-3m$ de numéro 225. Le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centré (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube [2-18]. On retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes :

$Cl : (0, 0, 0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

$Na : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (0, 0, \frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2}, 0) ; (\frac{1}{2}, 0, 0)$.

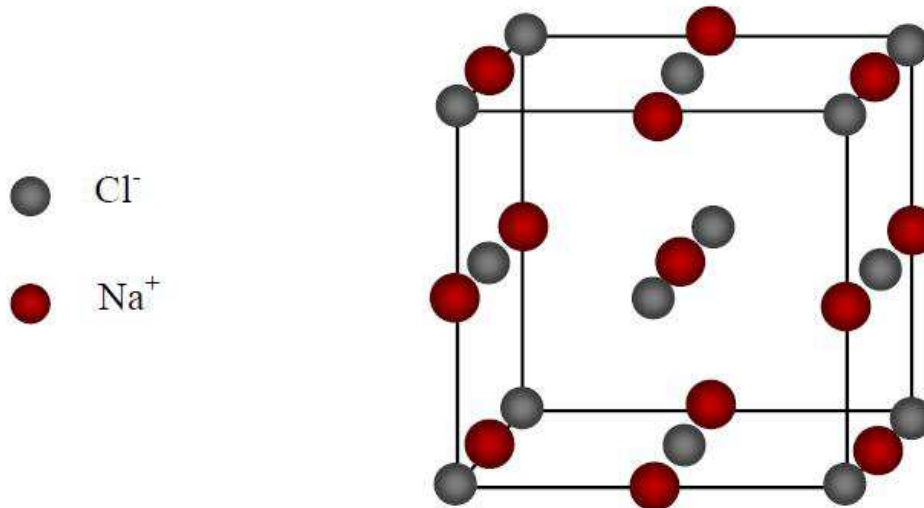


Fig.II.3: Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).

d) Structure chlorure de césium (CsCl) :

La structure chlorure de césium est représentée sur la figure.II.4, c'est la phase B2. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions $(0,0, 0)$ et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée, donc le nombre de coordination est huit. Le groupe d'espace de cette structure est $Pm-3m$ de numéro 221 [2-18].

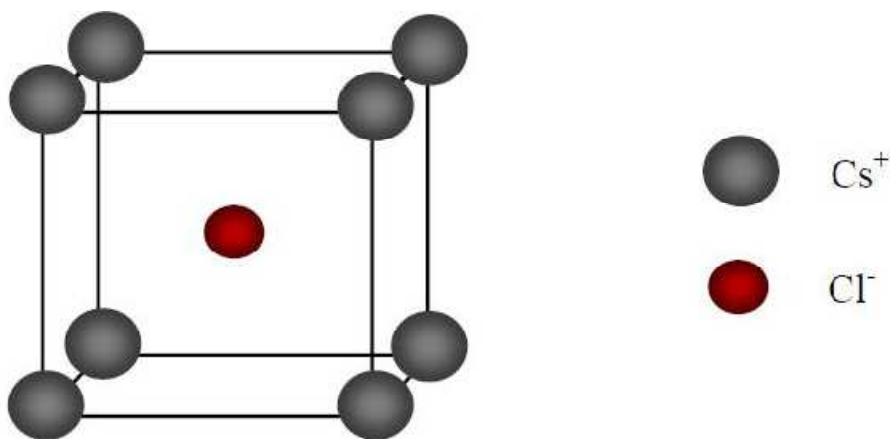


Fig. II.4 : Structure de type chlorure de césium CsCl (B2).

II-2- Différents types de Semi conducteurs :

II-2-1- Semi conducteur intrinsèque :

Un semi conducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour 10^{13} atomes de l'élément semi-

conducteur).

II-2-2- Semi conducteur extrinsèque :

Un semi conducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semi conducteur intrinsèque (un atome pour 10⁵ atomes de l'élément semi-conducteur). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi conducteurs : type n et type p.

II-2-2-a-Type n : Considérons par exemple les semi conducteurs tétravalents tels que *Si* ou *Ge*. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semi conducteur est dit de type n.

II-2-2-b- Type p : Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semi-conducteur est dit de type p.

II-3-Propriétés Electroniques :

II-3-1 Gap direct et gap indirect :

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \vec{k} . Dans l'espace réciproque, si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{k} on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de \vec{k} différentes : on dit que le semi-conducteur est à gap indirect; c'est le cas du silicium et du germanium.

Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle).

La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission

de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques.

II-3-2 Transitions inter bandes :

Au sein d'un semi-conducteur on différencie les transitions radiatives de celles qui sont non radiatives. Cette distinction entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC radiatives. Les transitions radiatives dites inter-bande sont à leur tour classifiées selon la configuration des bandes du semi-conducteur en transitions directes et indirectes (avec intervention d'un phonon) [3] :

- *Les transitions directes ou verticales :*

Dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de \vec{k} que le maximum de la bande de valence (figure II.5.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de \vec{k} , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

- *Les transitions indirectes :*

Dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (figure II.5.b). Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon. Si un phonon de vecteur d'onde \vec{k} et de fréquence Ω est créé par ce processus, alors nous avons d'après les lois de conservation: $\vec{k}(\text{Photon}) = \vec{k}_c + \vec{k} \sim 0$

et

$$h\nu_e - E_p = E_g \text{ (Émission de phonon d'énergie } E_p = \hbar \Omega \text{) ou}$$

$$h\nu_a - E_p = E_g \text{ (Absorption de phonon)}$$

L'énergie du phonon est, en général, bien inférieure à E_g (0,01 à 0,03 eV). Dans ce processus d'absorption, un photon est absorbé avec création de trois particules: un électron, un trou et un phonon; ce type de processus est moins probable que celui de l'absorption directe.

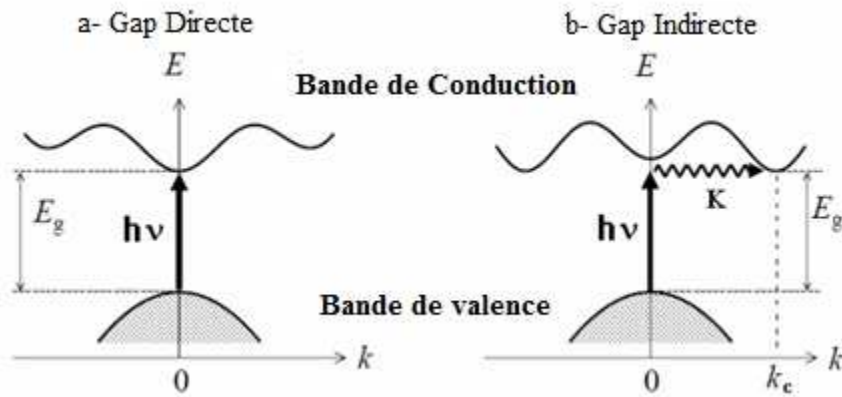


Figure. II.5: Transitions inter bandes a) Gap directe b) Gap indirecte. [4]

II-3-3-Structure de bandes :

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien crée par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde. Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes Ψ qui sont les solutions de l'équation de Shrödinger :

$$\frac{2m}{h} (E - V)\Psi = 0 \quad (\text{II-1})$$

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Shrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. Dans un solide cristallin les noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal.

Plusieurs méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont utilisées pour déterminer la structure des bandes dans les semi conducteurs. Parmi celles-ci on peut citer :

- La méthode CLOA, appelée aussi méthode des liaisons fortes, consiste à développer les fonctions d'onde de cristal sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
- La méthode OPW (Orthogonised Plane waves) consiste à développer les fonctions d'onde du cristal, sur la base des fonctions d'ondes des électrons libres.

II.4. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques d'un matériau recouvrent principalement son indice de réfraction et son coefficient d'absorption. Ces propriétés sont primordiales pour les composants semi - conducteurs puisqu'elles régissent le déplacement de la lumière dans le composant, de telles

sortes que l'interaction d'un électron avec un phonon se fait, comme toute interaction. Dans le diagramme de bande les transitions optiques directes, à travers le gap, entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales. Tandis que, dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, ces transitions optiques ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire [5].

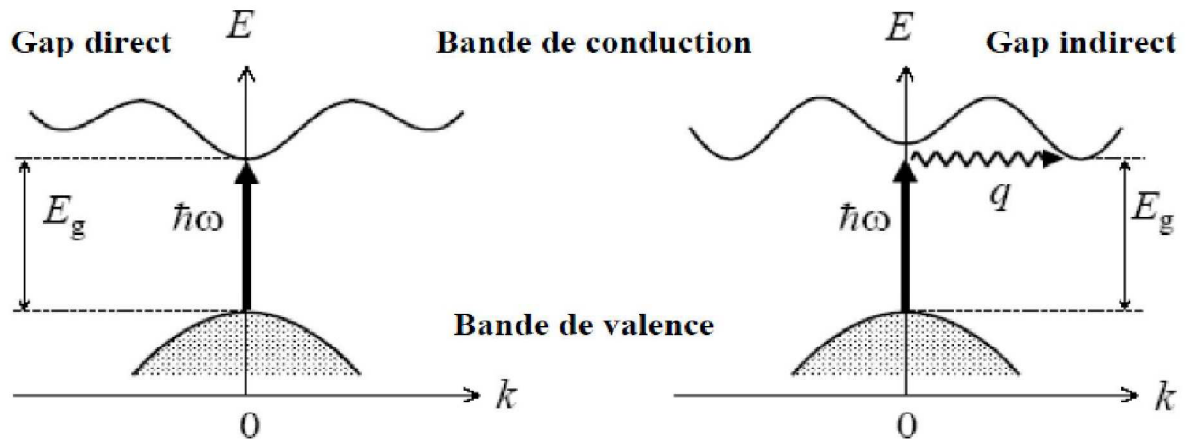


Fig.II.6: Les transitions optiques directes et indirectes.

Les propriétés Optiques des semi conducteurs se manifeste sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus :

II- 4 -1- Absorption fondamentale :

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

II- 4 -2- Emission spontanée :

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

II- 4 -3- Emission stimulée :

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.[6]

II.5.Propriétés élastiques :

II.5.1.Introduction :

L'élasticité est un sujet intéressant qui traite la relation entre déformations et contraintes d'un solide sous l'influence des forces externes. Elle est présente dans beaucoup domaines:

En génie civil, en construction mécanique qui emploie l'élasticité dans de nombreux problèmes dans l'analyse et la conception des éléments de machine. De telles applications incluent l'analyse des contraintes, des déformations de contact, l'analyse de contrainte thermique, la mécanique de rupture, et la fatigue généraux. En technologie aéronautique et aérospatiale incluent la déformation, la rupture, et l'analyse de fatigue dans les aérostructures.

La théorie d'élasticité exige des connaissances mathématiques afin d'établir un modèle mathématique du problème de déformation, puis comprendre les procédés de formulation et de solution [7].

En 1678 et pour la première fois, Robert Hooke a proposé le concept de la relation élastique de force-déformation donc la relation entre déformations et contraintes cependant, la formulation principale de la théorie mathématique d'élasticité n'a pas été développée jusqu'au 19ème siècle où Navier (1821) a présenté ses investigations sur les équations générales de l'équilibre. Il a été rapidement suivi par Cauchy qui a étudié les équations de base d'élasticité et il a développé la notation de déformation en un point. R Pendant les deux décennies après la deuxième guerre mondiale, la recherche d'élasticité a produit un grand nombre de solutions analytiques aux problèmes particuliers de la technologie. Les années 70 et les années 80 ont inclus le travail considérable sur des méthodes numériques utilisant la théorie des éléments finis. Récemment, l'élasticité a été employée dans la modélisation micromécanique des matériaux avec des défauts ou l'hétérogénéité internes. [8]

Dans ce chapitre nous allons rappeler les principales relations d'élasticité telles que la relation entre déformation et contrainte, les modules de rigidités (Young, compressibilité et cisaillement) et le coefficient de Poisson.

II-5-2.Elasticité cristalline :

L'origine microscopique de l'élasticité est la petite variation de la distance interatomique qui engendre une forte variation de l'énergie interne du système tel que :

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta r} \quad (\text{II-2})$$

II-5-3.Tenseur de déformation :

On Considère deux points P_0 et P très proches l'un de l'autre. On définit les vecteurs r et s respectivement par $\vec{r} = P_0\vec{P} = r_x\vec{i} + r_y\vec{j} + r_z\vec{k}$ et $\vec{s} = P\vec{P} = u\vec{i} + v\vec{j} + w\vec{k}$ où s est le déplacement du point P . Etant donné que P_0 et P sont des point voisins, nous pouvons utilisé le développement en série de Tylor autour du point P_0 pour exprimer le déplacement s du point P [9] :

$$\begin{cases} u = u_0 + \frac{\partial u}{\partial x}r_x + \frac{\partial u}{\partial y}r_y + \frac{\partial u}{\partial z}r_z \\ v = v_0 + \frac{\partial v}{\partial x}r_x + \frac{\partial v}{\partial y}r_y + \frac{\partial v}{\partial z}r_z \\ w = w_0 + \frac{\partial w}{\partial x}r_x + \frac{\partial w}{\partial y}r_y + \frac{\partial w}{\partial z}r_z \end{cases} \quad (\text{II-3})$$

Puisque r est petit on peut négliger les termes de grand ordre. Le changement relative du vecteur position r est :

$$\Delta r = r' - r = \vec{s} - \vec{s}_0 \quad (\text{II-4})$$

En utilisant l'expression ci- dessus on obtient :

$$\begin{cases} \Delta r_x = \frac{\partial u}{\partial x} r_x + \frac{\partial u}{\partial y} r_y + \frac{\partial u}{\partial z} r_z \\ \Delta r_y = \frac{\partial v}{\partial x} r_x + \frac{\partial v}{\partial y} r_y + \frac{\partial v}{\partial z} r_z \\ \Delta r_z = \frac{\partial w}{\partial x} r_x + \frac{\partial w}{\partial y} r_y + \frac{\partial w}{\partial z} r_z \end{cases} \quad (\text{II-5})$$

La notation indicielle, permet d'écrire :

$$\Delta r_i = u_{i,j} r_j \quad (\text{II-6})$$

Ou en écriture tensorielle :

$$u_{i,j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (\text{II-7})$$

De la relation (II-5) on peut décomposer ce tenseur en deux parties : symétrique et antisymétrique.

$$\begin{cases} u_{i,j} = \varepsilon_{ij} + w_{ij} \\ \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \\ w_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} - u_{j,i}) \\ \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \\ w_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

ε_{ij} est appelé tenseur de déformation et w_{ij} tenseur de rotation. Nous définissons les trois axes cartésiennes comme x, y, z (au lieu de x1, x2, x3) et les trois champs de déplacement comme u, v, w (au lieu de u_1, u_2, u_3). Tels que $i = j = 1, 2, 3 = x, y, z$. Alors le tenseur de contrainte prend la forme :

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{12} = \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{23} = \varepsilon_{yz} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \varepsilon_{31} = \varepsilon_{zx} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \end{aligned} \right\} \text{Les composants de déformations cisaillement. (II-9)}$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{11} = \varepsilon_{xx} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \frac{\partial u}{\partial x} \\ \varepsilon_{22} = \varepsilon_{yy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) = \frac{\partial v}{\partial y} \\ \varepsilon_{33} = \varepsilon_{zz} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \frac{\partial w}{\partial z} \end{aligned} \right\} \text{Les composants normaux de la déformation. (II-10)}$$

On peut écrire l'équation (II-13) et (II-14) sous forme indicielle

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{II-11})$$

$$w_{12} = w_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (\text{II-12})$$

$$w_{23} = w_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad (\text{II-13})$$

$$w_{31} = w_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad (\text{II-14})$$

$$w_{11} = w_{22} = w_{33} = 0 \quad (\text{II-15})$$

D'après les équations (II-4), (II-6), (II-8) et en choisissant $ri = dx_i$, le résultat général s'écrit:

$$u_i = u_i^0 + \varepsilon_{ij} dx_j + w_{ij} dx_j \quad (\text{II-16})$$

La déformation est un tenseur de second ordre symétrique $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}$ et généralement on l'écrit sous forme matricielle :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{II-17})$$

Avec $i, j = (1, 2, 3) = (x, y, z)$.

II-5-4. Relation contrainte-déformation :

Deux tenseurs d'ordre 2 peuvent être définis : le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} . Ils sont tous les deux symétriques, c'est à dire que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$. En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre σ_{ij} et ε_{ij} donnée par la loi de Hooke généralisée [7]

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II-18})$$

c_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes

élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $34 = 81$ éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de σ_{ij} et de ϵ_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl} = C_{klij}$ [7], les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants. En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [10]. Les constantes C_{ijkl} sont donc notées par une nouvelle notation (notation de voigt), à savoir $C_{\alpha\beta}$ [7,10], telles que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indices initialement quadruplés par un seul indice α ou β . Ainsi, les abréviations seront comme suit :

$$\begin{array}{ll} 11 \rightarrow 1 & 32 \text{ ou } 23 \rightarrow 4 \\ 22 \rightarrow 2 & 31 \text{ ou } 13 \rightarrow 5 \\ 33 \rightarrow 3 & 21 \text{ ou } 12 \rightarrow 6 \end{array}$$

Exemple :

$$C_{1111} = C_{11}, C_{1112} = C_{16}, C_{2232} = C_{24}$$

La loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} \end{bmatrix} \quad \text{(II-19)}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad \text{(II-20)}$$

Le nombre des coefficients $C_{\alpha\beta}$ indépendants dépend de la symétrie du matériau. Il croit si la symétrie du cristal est réduite : 3 pour un cristal cubique, 5 pour un cristal hexagonal, 9 pour un cristal orthorhombique...etc.

II-5-5.Cisaillement simple :

Soit une tige prismatique fixée par une surface S_0 sur un support rigide, on applique sur la face opposée une force transversale F parallèle au plan xy .

La relation liant l'angle de cisaillement $\gamma = \frac{\Delta y}{z_0}$ et la contrainte de cisaillement $\tau = \frac{F}{S_0}$ est :

$$\tau = G \cdot \tan(\gamma) \approx G\gamma \quad \text{(II-21)}$$

G est le module de cisaillement.

II-5-6.Les conditions de stabilité mécanique :

Pour la symétrie cubique la stabilité mécanique traditionnelle conditionne des constantes élastiques dans les cristaux cubiques est su être :

$$\begin{cases} c_{11} - c_{12} > 0 \\ c_{11} > 0 \\ c_{44} > 0 \\ c_{11} + 2c_{12} > 0 \\ c_{12} < B < C_{11} \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

II-2-9-2. Les factor anisotropes :

Et pour une symétrie cubique le factor d'anisotropie:

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (\text{II-23})$$

III. Chalcogénures de Calcium CaX (X=S, Se, Te) :

La famille des chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C (S, Se, Te, O) forme un groupe important des semi-conducteurs et spécialement la forme des chalcogénures de calcium (CaX) qui fait le sujet d'étude de plusieurs travaux de recherche, soit par mesures expérimentaux ou par calculs théorique[11]. Les composé CaS, CaSe, et CaTe cristallisent dans la structure (rocksalt) qui constituée d'un réseau cubique a face centrées (voir la figure.II.7). Remarquant que la plupart des composés II-VI, quand ils sont comprimés à haute pression, transitent de la structure tétraédrique à la structure *NaCl* [12]. Leur groupe d'espace est *Fm3m*.

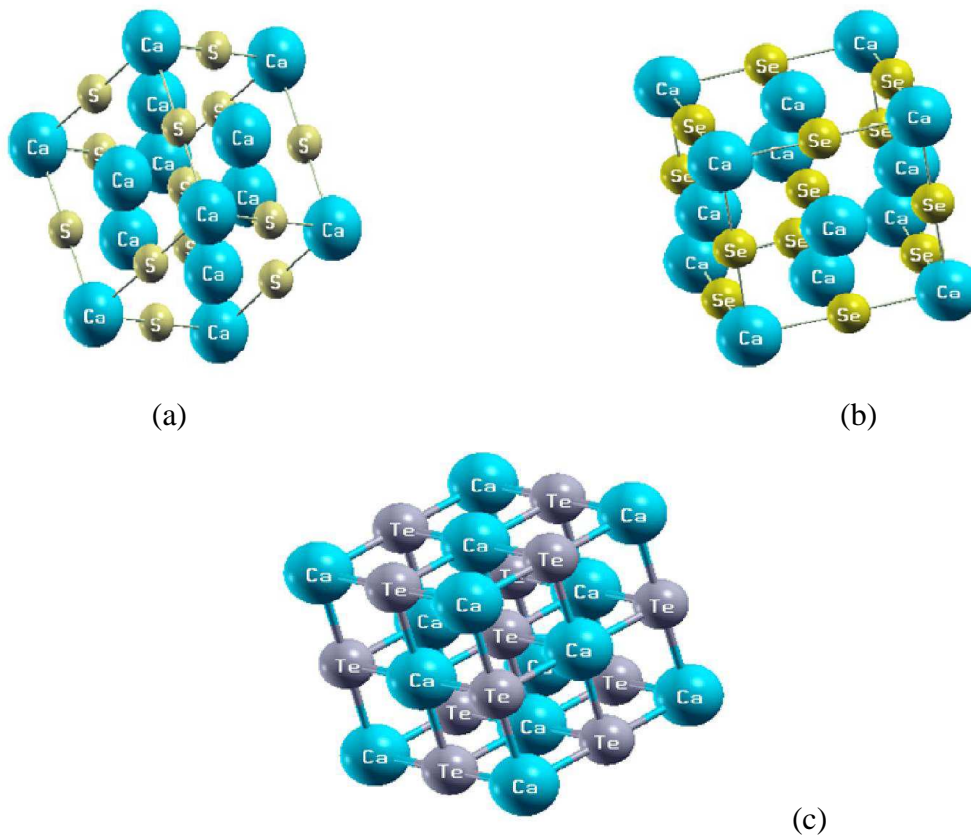


Fig.II.7: Structure cristalline rocksalt (NaCl) :(a) CaS, (b) CaSe, (c) CaTe.

IV. Première zone de Brillouin :

Par définition, la maille primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin. Les termes «maille de Wigner-Seitz» et «première zone de Brillouin» se réfèrent à des constructions géométriques identiques, en pratique, le dernier terme n'est appliqué que à la maille de l'espace des k [13]. De plus, la première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué, cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie (voir la figure.II.8).

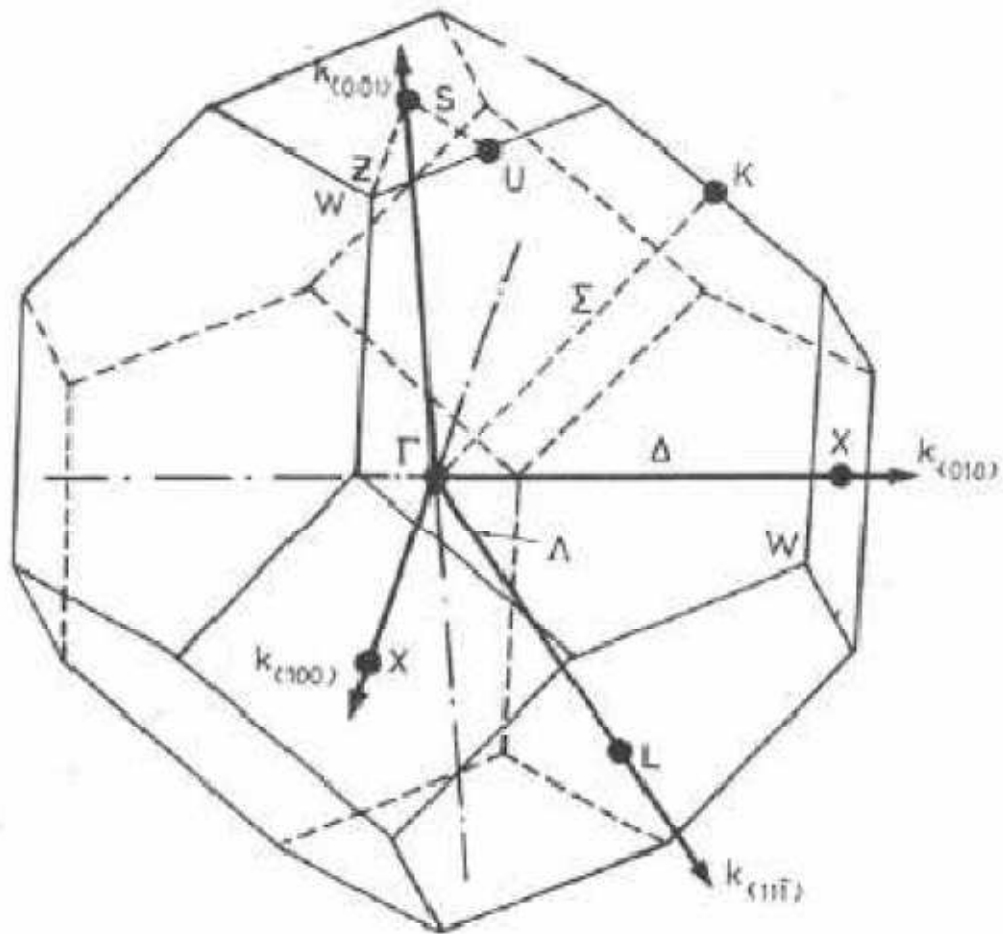


Fig. II.8: Première zone de Brillouin de la structure rock-salt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.

Les points de haute symétrie sont les suivants:

✓ **Les points de haute symétrie :**

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

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ,

k_z avec l'une des faces carrées, nous avons donc:

$$K_X = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0); \quad K_Y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0); \quad K_Z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1)$$

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

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

W: Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées dont les coordonnées sont:

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

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

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

✓ **Les lignes de haute symétrie :**

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 1, 0, 0 \rangle$ elle relie le centre Γ au point X

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

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 1, 0, 0 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) ou centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

V. Applications des semi conducteurs :

Les semi conducteurs constituent un domaine d'application très important allant des dispositifs optoélectroniques, photovoltaïque, photonique à l'analyse biologique et le diagnostic médical.

V-1. Sources de la lumière :

a) Diodes électroluminescentes :

Les propriétés de fluorescence des semi conducteurs ouvrent des nouvelles voies dans le domaine de l'optoélectronique. Ils sont susceptibles d'être à la base de diodes électroluminescentes. Ils ont la possibilité d'être incorporé dans des structures mixtes pour réaliser des matériaux organique/inorganique.

b) Lasers :

Le principe du laser est de convertir l'énergie de pompage en énergie lumineuse par un amplificateur optique intégré dans une cavité résonante.

V-2. Photovoltaïque :

Les cellules photovoltaïques convertissent la lumière en électricité avec l'exploitation de l'effet photovoltaïque. La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel [14] observa le changement de la tension d'une électrode de platine sous l'effet de l'illumination par la lumière. L'exploitation de cet effet a commencé à partir de 1950, lorsque les chercheurs de Bell Laboratoires aux Etats-Unis

fabriquèrent la première cellule photovoltaïque au silicium cristallin. Les cellules solaires restant trop chères pour avoir une exploitation à grande échelle, le défi est aujourd'hui, de concevoir des matériaux moins onéreux. Une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a développé un nouveau type de cellules basées sur des films semi conducteurs nanocristallins de dioxyde de titane TiO_2 [15]. L'absorption de la lumière est assurée par un colorant (S) bien choisi adsorbé chimiquement à la surface d'un semi-conducteur nanocristallin de TiO_2 .

V-3. Biologie :

Les points quantiques sont utilisés en biologie comme des sondes fluorescences pour sonder les propriétés des molécules biologiques. En 1998 le group d'Alivistos effectua la première expérience sur l'emploi en biologie de nano agrégats semi conducteurs de CdSe/ZnSe de type cœur - coquille. La voie chimique a été utilisée par Chan et al. Pour synthétiser des points quantiques de CdSe [16].

L'intérêt particulier de l'application des points quantiques en biologie vient du fait qu'ils sont préparés dans un milieu aqueux qui leur donne la capacité de s'accrocher sur des molécules biologiques, telles que les protéines et les acides nucléique (ADN, ARN). Cette aptitude provient des ligands qui servent à faire des ponts entre les points quantiques et le milieu environnant. À cause de la nature cristalline des points quantiques ils présentent un avantage supplémentaire par rapport aux fluorophores organiques. Ces molécules sont capables d'émettre par fluorescence de lumière à des longueurs d'onde plus élevées, cependant ils sont sensibles au phénomène de photo destruction [17].

VI. Conclusion :

Dans ce chapitre ont été passé en revue les propriétés des semi-conducteurs particulièrement les semi-conducteurs binaires, ainsi que les notions de base auxquelles fait appel ce travail. Nous avons également présenté les différentes propriétés structurales, électroniques et optiques du CaX ($X= \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), matériaux objet de cette étude.

bibliographique

- [1] Francis lévy ,physique et technologie des semic-onducteurs ,Presses polytechnique et univesitaire romandes CH-1015,Suisse(1995).
- [2] J. Nanda, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes Chem. Mater. 12 (2000) 1018
- [3] C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).
- [4] F.D.Murnaghan proc.natl.acad.sci.usa 30 5390 (1944).
- [5] F. Chandezon et P.Reiss Techniques de l'ingénieur RE22-14(2004).
- [6] B.E.N.Brahmi Docteur en Physique « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI a base de zinc »Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen 2013.
- [7] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.
- [8] Ahmed Gueddouh Thèse magister : Université de Laghouat 2009.
- [9] Martin H. Sadd., ELASTICITY Theory, Applications, and Numerics., 2005, Elsevier. Inc.
- [10] P. Pavlov, A. Khokhlov. Physique du solide. Ed. Mir, Moscou, 1989, 416 p.
- [11] S. Boucenna, memoire de Magister ,Université Farhat Abbas-Setif(2010).
- [12] F. Benmakhlouf ;thèse de Doctorat ,Université Mentouri,Constantine (2006)
- [13] N. W. Ashcroft ,N.David Mermin, physique des solides , édition originale Saaunders College Publisbing(1976) .
- [14] M.Graetzel, Coord. Chem Re. 111 (1991) 167.
- [15] P. V. Kamat, D. Meisel, C. R. Chem. 6 (2003) 999.
- [16] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Phys. Rev. B 57 (1998) 2257.
- [17] J.O. Winter, PHD Thesis, University of Texas (2004).
- [18] S. Boucenna, memoire de Magister ,Université Farhat Abbas-Setif(2010).
- [19] H. Mathieu, physique des semiconducteurs et des composant électroniques, édition Dunod .Paris (2009).

Chapitre III :

Resultats et Discussions

I. Introduction :

Ce chapitre est consacré aux résultats et discussions de nos calculs qui consistent à étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des composés CaS, CaSe et CaTe. Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul CASTEP qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.1. Détails de calculs :

Nos calculs ab-initio sont exécutés avec la technique pseudo-potentielle couplé avec les méthodes de la base des ondes planes [1](PW-PP) et cela afin de résoudre les équations de Khon-Sham. Cette technique est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT ou la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est traitée avec l'approximation gradient généralisée (GGA ; Generalized Gradient Approximation)[2].

Le code CASTEP est capable de simuler la relaxation électronique à l'état fondamental pour des matériaux (des isolants, ou des semi conducteurs). Il calcule les forces agissantes sur les atomes et l'effort sur la maille primitive. Les forces atomiques peuvent être employées pour trouver la structure d'équilibre [3].

II.2. Configuration électronique des composés :

Comme nous avons indiqué dans le premier chapitre, les composés binaires (AII.BVI): Sulfure de Calcium (CaS), Sélénium de Calcium (CaSe), et Tellure de Calcium (CaTe) sont des matériaux constitués de calcium qui se trouve dans la colonne II et d'un chalcogène de la colonne VI qui pourrait être le Soufre (S), le Sélénium (Se) ou bien la Tellure (Te). Les configurations utilisées dans le calcul pour la structure (rocksalt) des trois composés sont illustrées dans le Tableau (III.1).

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Ca	20	$_{18}[\text{Ar}] 4s^2$
S	16	$_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
Se	34	$_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$
Te	52	$_{36}[\text{Xe}] 5s^2 4d^{10} 5p^4$

Tableau(III-1): les configurations utilisées dans le calcul pour la structure (rock-salt).

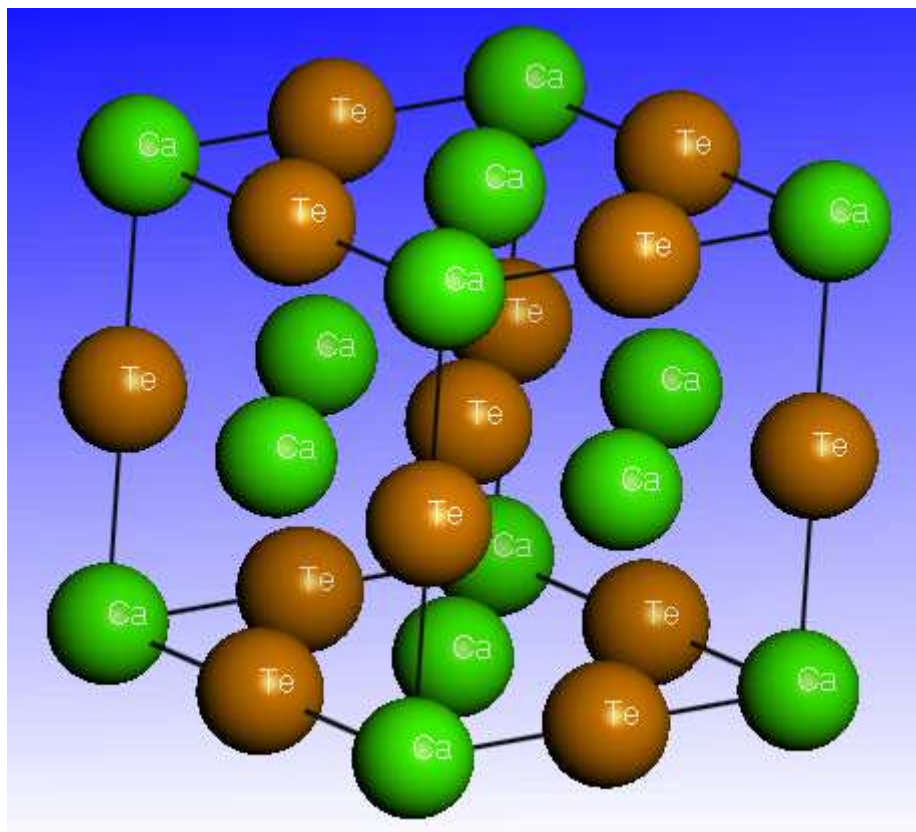


Figure.III.1: Structure cristalline de composé CaTe.

III. Etude des propriétés structurales des composés CaS, CaSe et CaTe :

En Général, les paramètres structuraux obtenus par nos calculs avec l'approximation GGA pour les trois composés semi-conducteurs (CaS, CaSe et CaTe) sont légèrement surestimés par rapport à celles de l'expérience. Nos résultats de la constante de réseau a_0 pour les trois composés semi-conducteurs sont en excellent accord avec ceux de l'expérience [7,10]. Notez que les écarts entre nos constantes de réseaux a_0 et paramètres expérimentaux rapportés dans les références [7,10] sont de l'ordre de 0.3 % pour CaS, 0 % pour CaSe et environ 1% CaTe. En outre, nos résultats trouvés sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres calculs théoriques utilisant la méthode DFT pour nos trois composés comme le montré sur le tableau (III.2) avec un écart inférieure à 2 % pour les trois composés. On peut conclure que la constante de réseaux augmente quand en allant de CaS à CaTe. Par contre, il est clair que le module de compressibilité diminue quand en allant de CaS à CaTe.

CaX		CaS	CaSe	CaTe
Paramètre du réseau a (Å)	Nos calculs	5,710	5.916	6.416
	Autres calculs	5.720 [5] 5.717 [6] 5.734 [4]	5.968 [6] 5.981 [4]	6.430 [4]
	Expérience	5.689 [10]	5.916 [10]	6.348 [7]
Module de compressibilité B (GPa)	Nos calculs	56.94	48.53	37.22
	Autres calculs	57.42 [6] 57 [8] 58.5106 [4]	48.75 [6] 56.2 [8] 46.3210 [4]	39.6 [6] 43.26 [9] 31.4554 [4]
	Expérience	64 [7]	51 [7]	41.8 [7]
Volume (Å ³)		46.5478	51.76	66.0312

Tableau (III-2): Le paramètre du réseau a_0 (Å), le module compressibilité B en (GPa) et le volume (Å³) comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour les composés CaS, CaSe, CaTe.

IV. Etude des Propriétés élastiques :

La théorie de l'élasticité étudie le comportement des matériaux ayant la propriété de reprendre leurs formes et leurs dimensions quand les forces qui produisent la déformation sont supprimées. On étudie dans cette partie les constantes élastiques, la stabilité et les caractéristiques mécaniques dépendantes de ces constantes en l'occurrence l'anisotropie, la ductilité. Ces caractéristiques dépendent respectivement du facteur d'anisotropie, du rapport B/G , du module d'Young.

IV.1. Constantes élastiques :

L'étude des propriétés élastiques décrit la réponse d'un matériau à une déformation macroscopique appliquée. Les constantes élastiques permettent d'obtenir les paramètres caractéristiques des propriétés mécaniques comme le facteur d'anisotropie A , le module de cisaillement G le module d'Young E . Ces grandeurs donnent des informations sur la nature des forces opérantes dans les matériaux considérés. On reporte dans le Tableau III. 5 les valeurs de C_{11} , C_{12} et C_{44} des composés semi-conducteurs CaS, CaSe, CaTe en utilisant l'approche du gradient généralisé (GGA). On note que les composés étudiés ont de faibles constantes élastiques. On peut remarquer que les trois composés semi-conducteurs en

structure Rock-salt (CaS, CaSe et CaTe) sont caractérisés par une valeur de C_{11} plus élevée que C_{12} et C_{44} , signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. La valeur élevée de la constante élastique C_{11} reflète la dureté de la liaison covalente Ca-x ($x = S, Se$ et Te) qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001]. On peut conclure que la valeur des trois constantes C_{11}, C_{12} et C_{44} diminue quand en allant de CaS à CaTe.

IV.2.1. Anisotropie :

Le facteur d'anisotropie calculé par l'expression donnée dans chapitre 2. Un matériau isotrope a un facteur d'anisotropie $A = 1$, tandis que toute valeur différente de l'unité indique une anisotropie. Dans les composés CaX ($X = S, Se, Te$), ce facteur est reporté dans le tableau III. 5. On constate une faible anisotropie dans les composés CaX ($X = S, Se, Te$).

IV.2.2. Ductilité-Fragilité :

L'étude de la ductilité repose sur le rapport B/G . Le module de cisaillement G dont l'expression est reporté dans chapitre 2 représente la résistance à la déformation plastique, il dépend de la flexion des liaisons et de leur nature. Le module de compression représente la résistance due à la fracture. Suivant Pugh Si $B/G > 1.75$, le matériau est ductile sinon on dit que le matériau est fragile.

On reporte les valeurs du rapport B/G des composés CaX ($X = S, Se, Te$) dans le Tableau (III.3). D'après les valeurs trouvées, il est clair que nos trois matériaux se comportent de manière fragile.

Param CaX	Module de cisaillement $G(GPa)$	B/G	Module de Young E	Le factor anisotrope A	C11	C12	C44
CaS	39.29	1.449	116.30	0.665	123.80	23.50	33.35
CaSe	33.31	1.456	97.86	0.677	104.59	20.50	28.49
CaTe	24.52	1.517	74.85	0.636	80.062	15.79	20.45

Tableau (III-3) : Les paramètres élastiques pour les composés CaS ,CaSe ;CaTe.

V. Etude des Propriétés optiques :

V.1.Absorption :

On visualise sur la figure III-2 le spectre d'absorption des composés $CaX(X=S, Se, Te)$. On constate que l'absorption commence à partir d'une fréquence de 2, 2.4 et 3eV pour CaTe, CaSe et CaS . Ces valeurs indiquent le début de la bande optique de ces matériaux. Les pics présent dans le spectre d'absorption traduisent les transitions possibles du haut la bande de valence vers le bas de la bande de conduction. Il est clair aussi que l'absorption est augmente suivant les séquences $Te \rightarrow Se \rightarrow S$.

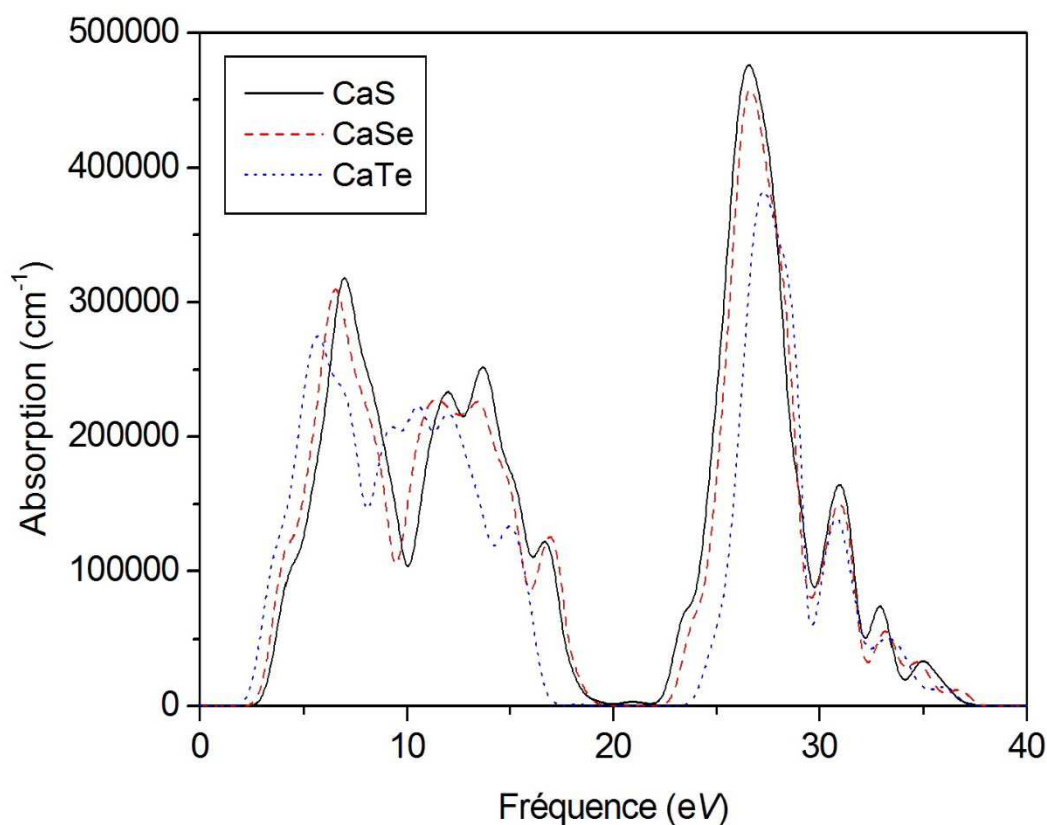


Figure.III.2: Spectre absorption en fonction de fréquence pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

V.2.Conductivité :

La conductivité optique est définie comme étant l'augmentation du nombre de porteurs de charges libres générés lors de l'absorption de photons. On reporte sur la figure III-3 la conductivité optique en fonction de la fréquence. On remarque qu'une conductivité maximale

de 9.8, 9.99 et 9.99 $1/f_S$ est obtenue pour une énergie de 8, 7 et 5 eV. Il n'y a plus de valeurs théoriques ou expérimentales dans les propriétés optiques étudiées, par conséquent nos résultats sont des prédictions. On remarque que la conductivité optique augmente suivant les séquences $Te \rightarrow Se \rightarrow S$.

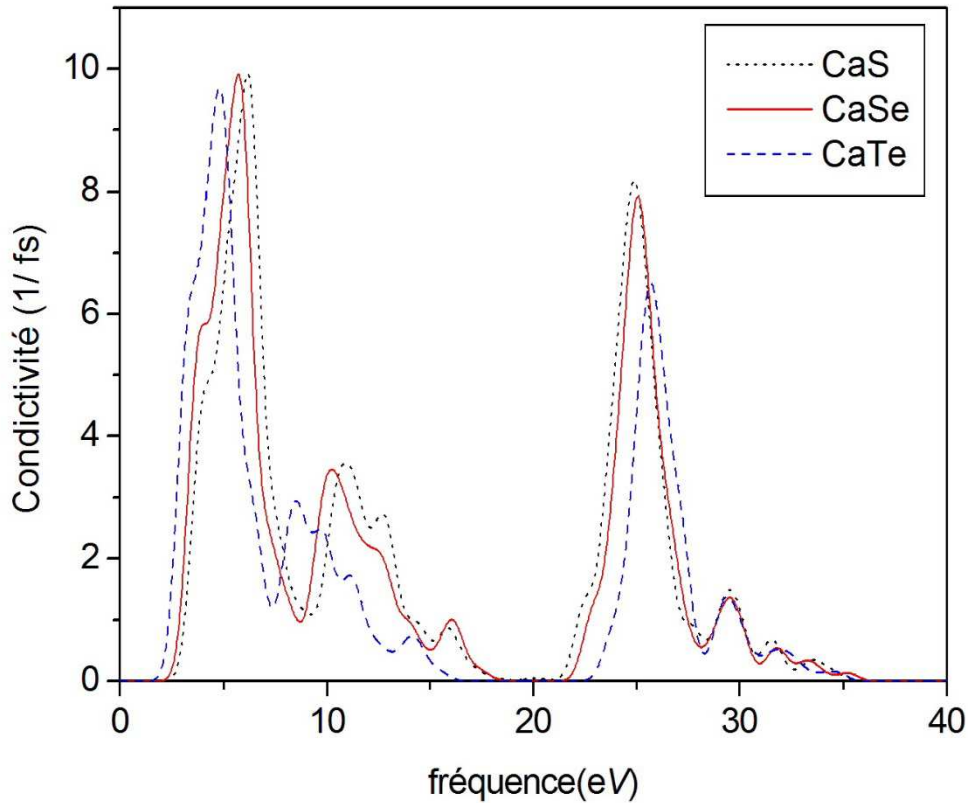


Figure.III.3: Spectre conductivité en fonction de fréquence pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

V.3.Indice de réfraction :

On montre le spectre de l'indice de réfraction des composés CaS, CaSe, CaTe sur la figure III-4. On note que l'indice de réfraction est 2.6, 2.8 et 3.1 pour les composés CaTe, CaSe, CaS. L'indice de réfraction sert à interpréter des données spectroscopiques. La connaissance de l'indice de réfraction est essentielle dans les applications comme les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs.

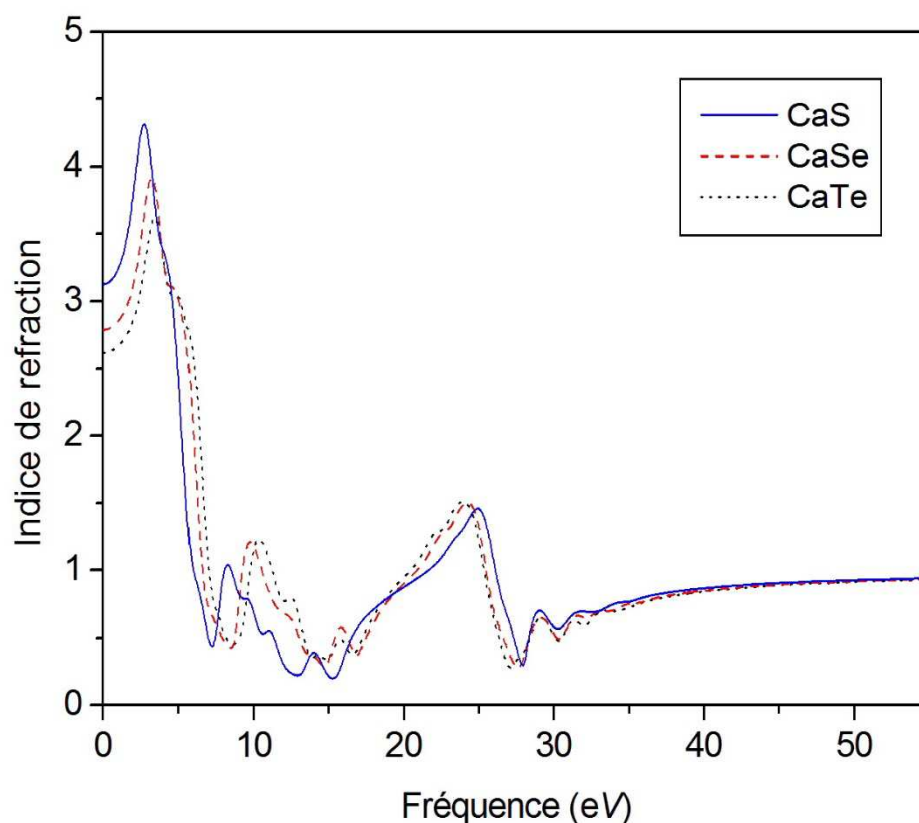


Figure.III.4: Spectre d'indice de réfraction en fonction de fréquence pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

V.4.Réflexivité :

Les spectres de réflectivité sont représentés sur la figure III.5. Ces matériaux sont réfléchissants dans la gamme fréquence 0 -40 eV. A partir de cette énergie, on remarque que la réflectivité devient presque nulle. On remarque que la réflectivité augmente suivant les séquences $Te \rightarrow Se \rightarrow S$ à hautes fréquences et suit les séquences $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ à basses fréquences. Le maximum de réflectivité se produit pour un fréquence de 7, 7.5 et 8eV dans les composés CaSe, CaTe, CaS .

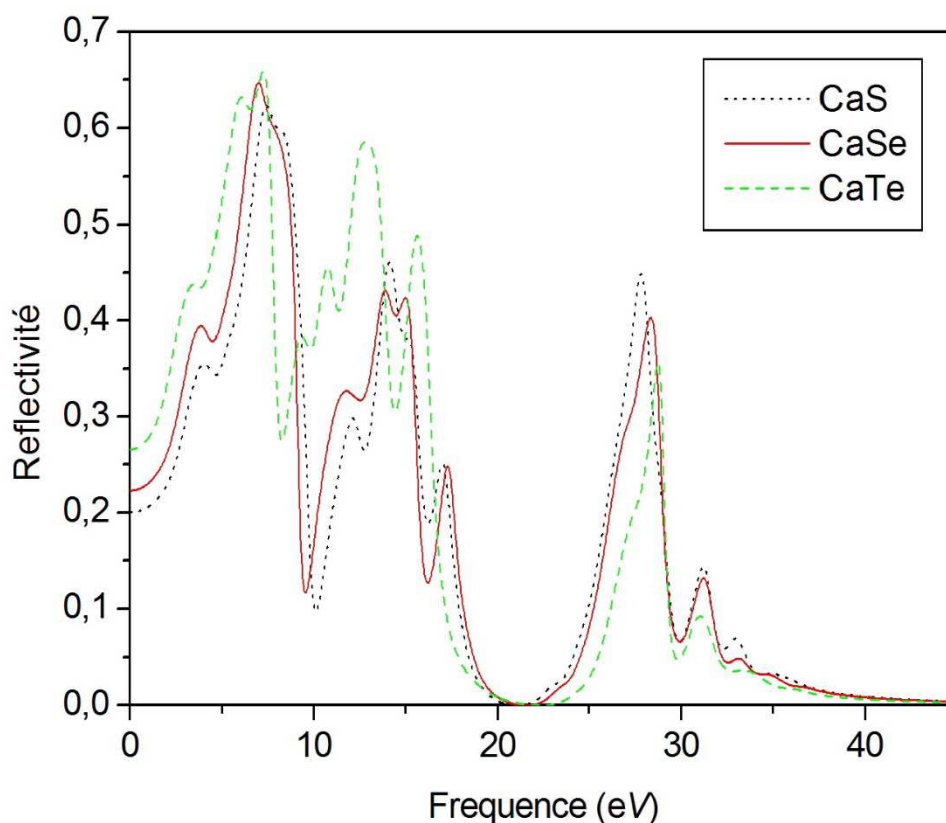


Figure.III.5: Spectre de réflectivité en fonction de fréquence pour les composés CaS, CaSe et CaTe.

VI. Etude des Propriétés électroniques de composés CaS, CaSe et CaTe :

VI. 1. Structure de bandes :

On représente sur les figures III. 6, III.7, III.8 la structure de bandes des composés $CaX(X=S,Se,Te)$, dans les directions de hautes symétries X , R , M , G et R dans la zone de Brillouin dans l'approximation GGA . L'origine des énergies est choisie au maximum de la bande de valence qui coïncide avec le point de haute symétrie G et le minimum de la bande de conduction est localisé au point G . Alors, les composés étudiés montrent un gap direct $G-G$. On constate aussi que ces composés montrent des bandes de forme similaire. La différence réside dans leurs gaps fondamentaux et la largeur de la bande de valence. Tableau(III.4) montre les valeurs du Gaps énergétiques de CaS, CaSe et CaTe ; notez que nos valeurs trouvées du gap énergétique pour les trois composés en structure Rock-salt sont diminués quand en allant de S à Te ; le gap fondamental des composés CaS, CaSe ,CaTe à l'équilibre hydrostatique est respectivement 2,379, 2,131 et 1,549 eV. Ainsi que nos valeurs calculés sont en bon accord avec ceux trouvées par l'expériences et les valeurs trouvées par d'autres

utilisant les méthodes de la DFT. On remarque à partir de ces spectres énergétiques, qu'il existe une bande interdite entre la première et la troisième bande de valence au point X. Cette bande est reliée à la différence des potentiels des cations et anions. Cette bande interdite « antisymétrique » a été proposée comme une mesure qualitative de l'ionicté du cristal. On peut conclure donc que l'ionicté diminue quand en allant de S à Te.

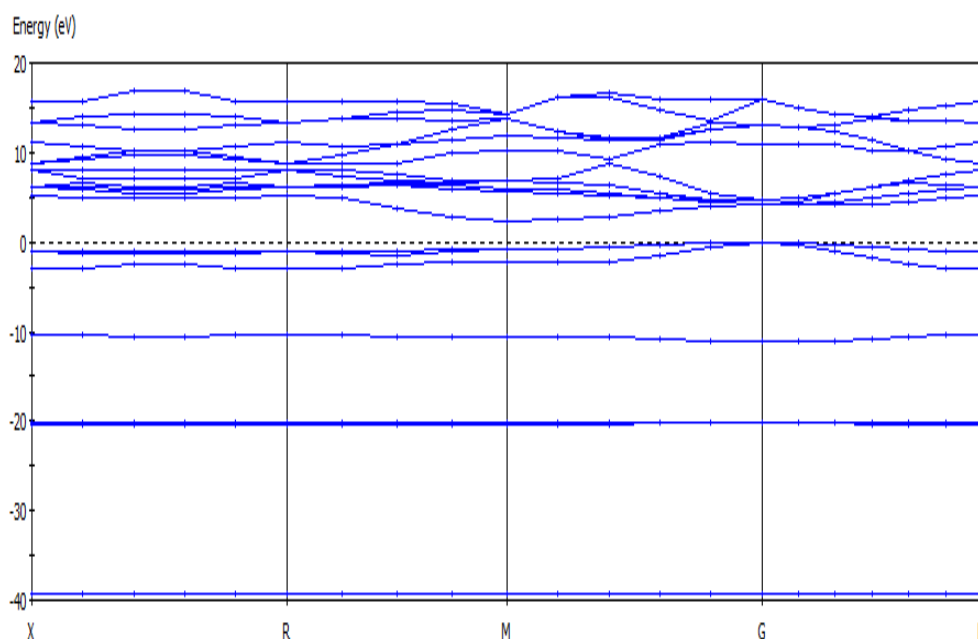


Figure.III.6: Structure de bande pour CaS ($E_g= 2.379$ eV).

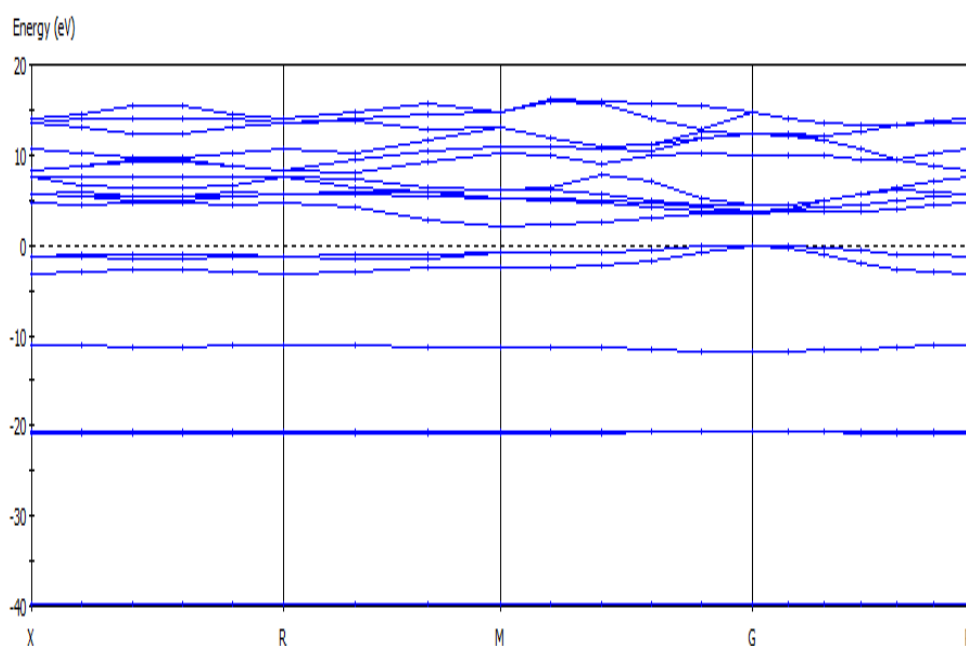


Figure.III.7: Structure de bande pour CaSe ($E_g= 2.131$ eV).

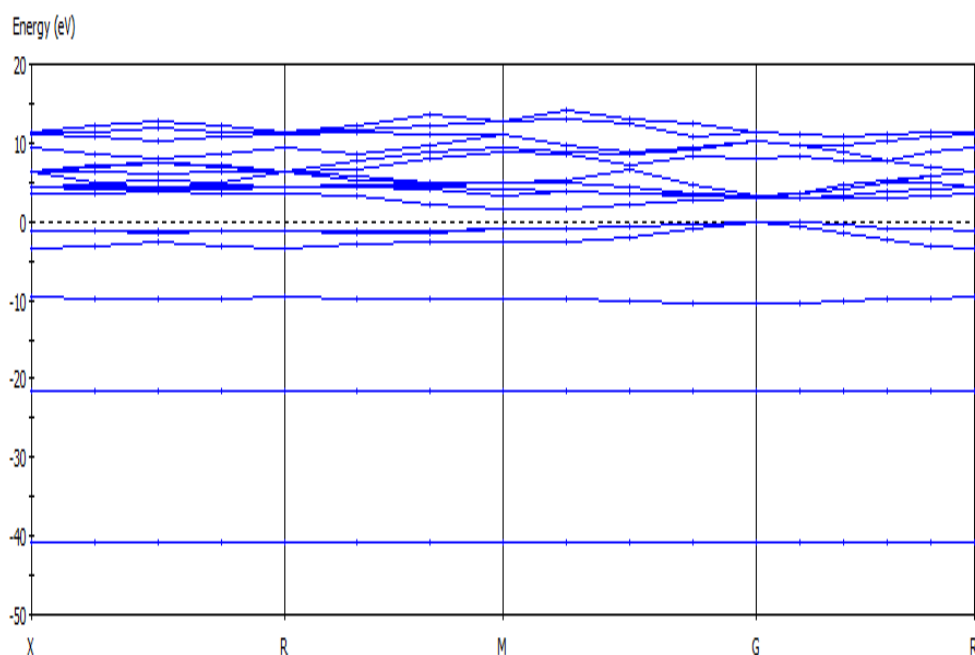


Figure.III.8: Structure de bande pour CaTe ($E_g = 1.549$ eV).

Composé	Eg (eV)		
	Nos calculs	Autres calculs	Expérience
CaS	2.379	2.39 [6], 3.18 [9], 3.2 [11], 2.7[4].	3.5 [12]
CaSe	2.131	2.10 [6], 2.08 [6], 2.81 [6] 2.30 [4].	3.85 [13]
CaTe	1.549	2.23 [6], 1.57 [6], 1.53 [9], 1.35 [14], 1.853[4].	4.07 [15]

Tableau(III-4): Gaps énergétiques en eV de CaS, CaSe et CaTe.

Bibliographique

- [1] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
- [2] J. P. Perdew., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [3] H. C. Andersen, « Molecular dynamics simulations at constant pressure and /or Temperature », *J. Chem. Phys.* 72, 2384- 2393 (1980).
- [4] S. Khoualdia mémoire de master en physique « Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des Semi-conducteurs Binaires CaX (X=S, Se, Te) » université Larbi Tébessi 2016.
- [5] A. Shaukat1, Y. Saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, *Eur. Phys. J. B* 62, 439446 (2008).
- [6] Z. Charifi ,H. Baaziz ,F. ELHaj Hassan ,N. Bouarissa, *J. Phys : Condens .Matter.* 17, 4.83 (2005).
- [7] P. Cortana and P. Masri , *J. Phys Condens. Matter* 10 8947-8955 (1998).
- [8] F. Marinelli and A. Lichanot, *Chem. Phys. Lett.* 367, 430 (2003).
- [9] R. Khenata ,M. Sahnoun ,H. Balttache ,M. Re' rat ,D. Rached ,M. Driz, B. Bouhafis , *Physica B* 371, 12 (2006).
- [10] M. Dadsetani, H. Doosti, *Comput. Mater. Sci.* 45, 315-320 (2009).
- [11] W. Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, *Phys. Rev. B* 52, 1596 (1995).
- [12] A. N. Kravtsova, I. E. Stekhin, A. V. Soldatov, *Phys. Rev. B* 69, 134109 (2004).
- [13] Y. Kaneko and T. Koda. *J. Cryst. Growth* 86, 72 (1988).
- [14] I. B. Shameem Banu, G. Kalpana, B. Palanivel, P. Shenbagarama, M. Rajagonalan, M. Yousuf , *Int .J. Mod .Phys. B* 12 (16 & 17) 1709 (1998).
- [15] G. A. Saum, E. B. Hensley , *Phys .Rev. B* 113, 1019 (1959).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans la présente mémoire, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales et élastiques, des composés binaires CaX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudos potentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des de l'approximation pour l'échange et la corrélation GGA.

Notre étude a nécessité un choix de l'énergie de coupure et un suffisant point k pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin.

Dans ce cadre, nous avons effectué une première série de calculs *ab initio* afin d'avoir une bonne convergence de l'énergie totale pour ce composé dans sa structure rock-Salt. L'utilisation de ces choix essentiels avec le formalisme de (DFT+ PP+PW) nous donne de bons résultats pour le paramètre d'équilibre et le module de compressibilité à pression nulle.

Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

Tout d'abord nous avons réalisé une série de calculs *ab-initio* pour déterminer, quelques propriétés des composés CaX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), le paramètre de maille calculé dans le cadre de la GGA s'accorde parfaitement avec les résultats rapportés dans des précédents calculs *ab-initio* utilisant APW.

Nous avons calculé ensuite les matrices des constantes élastiques. Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et les résultats expérimentaux. Nous avons étudié aussi l'effet de la pression hydrostatique sur ces constantes, à savoir que la plupart des constantes élastiques augmentent presque linéairement avec l'augmentation de la pression hydrostatique, sauf dans le cas de la constante C_{44} qui diminue très légèrement avec l'augmentation la pression.

D'après les valeurs trouvées des constantes élastiques, on peut dire que le composé étudié CaX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) est caractérisé par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

nos calculs ont montré aussi, que notre composés CaX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) est caractérisé par une légère anisotropie élastique en cisaillement ($A = 0.665, 0.677, 0.636$).

Les valeurs des constantes élastiques calculées avec la GGA, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure ROCK-Salt cubique.

Conclusion générale

Les résultats obtenus montrent que le module de compressibilité B . Par contre, pour le module de cisaillement G et module de Young E , on a remarqué une décroissance légère de valeurs de ces deux paramètres en fonction de l'augmentation de la pression hydrostatique.

En calculant le rapport B/G , on a montré que CaX ($X=\text{S, Se, Te}$) doivent être classé comme un matériau fragile.

Perspectives

Le travail de la présente mémoire présente une contribution à l'étude par voie *ab-initio* de quelques propriétés structurales et mécaniques des composés CaX ($X=\text{S, Se, Te}$). Cependant, elles restent encore d'autres propriétés de ces composés qui méritent d'être exploré, telles que les propriétés thermodynamiques.

Les composés CaX ($X=\text{S, Se, Te}$), comme nous l'avons signalé précédemment dans le chapitre 2, présentent des variétés intéressantes de propriétés physico-chimiques qui dépendent fortement de la composition chimique considérée.

Résumé

Résumé:

Dans ce travail, nous avons étudié Les propriétés structurales et élastiques, électroniques, et optiques du composés semi-conducteur CaX(X=S, Se et Te).dans tout l'étude nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des pseudopotentiels.

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et les calculs théoriques disponibles.

Abstract:

In this works; we have studies structural, elastic and optoelectronic of the semi-conductor CaX(X=S, Se et Te).We have used in all the study an ab-initio calculation based on density functional theory (DFT) combined with pseudo-pototialmethod.

The results obtained are in good agreement with experimental results and available theoretical calculations.

ملخص

في هذا يعمل؛ لقد قمنا بدراسات هيكلية ومرنة وإلكترونية شبه موصلة CaX(X=S, Se et Te) لقد استخدمنا في جميع الدراسة حسابًا أساسًا على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) جنبًا إلى جنب مع طريقة شبه بوتوتية.

تتوافق النتائج التي تم الحصول عليها مع النتائج التجريبية والحسابات النظرية المتاحة.

I.2 L'intérêt des S/C de type III-V

Dans l'ensemble des matériaux, les semi-conducteurs III-V constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont sources d'intérêt au plan de la connaissance fondamentale et à celui des applications.

Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semi-conducteurs.

Principalement remarquables par leurs propriétés électroniques, les semiconducteurs III-V interviennent dans presque tous les équipements électriques et optiques.

En électronique rapide et en optoélectronique, les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes: mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique).

On citera pour exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, GaAlAs, CaX(X=S, Se, Te)... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

I.3. Les avantages des semi-conducteurs III-V

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants:

- leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés Hyperfréquences.
- leur résistance aux radiations.
- leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).

- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz.

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium.