

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :PHENR14/2019



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Energétique
et Energies Renouvelables

Physique Energétique et Energies Renouvelables

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Réalisé par:
Khaoui hassiba

Intitulé

Effet de pression sur les propriétés
optoélectronique du semi-conducteur CdS.

Soutenu le 30 /06 /2019 devant le jury composé de:

Prof.Bouarissa	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Prof.M. Boucenna	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Rapporteur
Prof. .M Salmi	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2018/2019

dédicace

Ma mère et mon père

Merci pour tout, j'espère que vous serez fier de moi et je vous dédie ce travail.

M mes chers frères:

Abdelhakim

Sofiane

Seif edinne

L'épée de la religion mon frère:

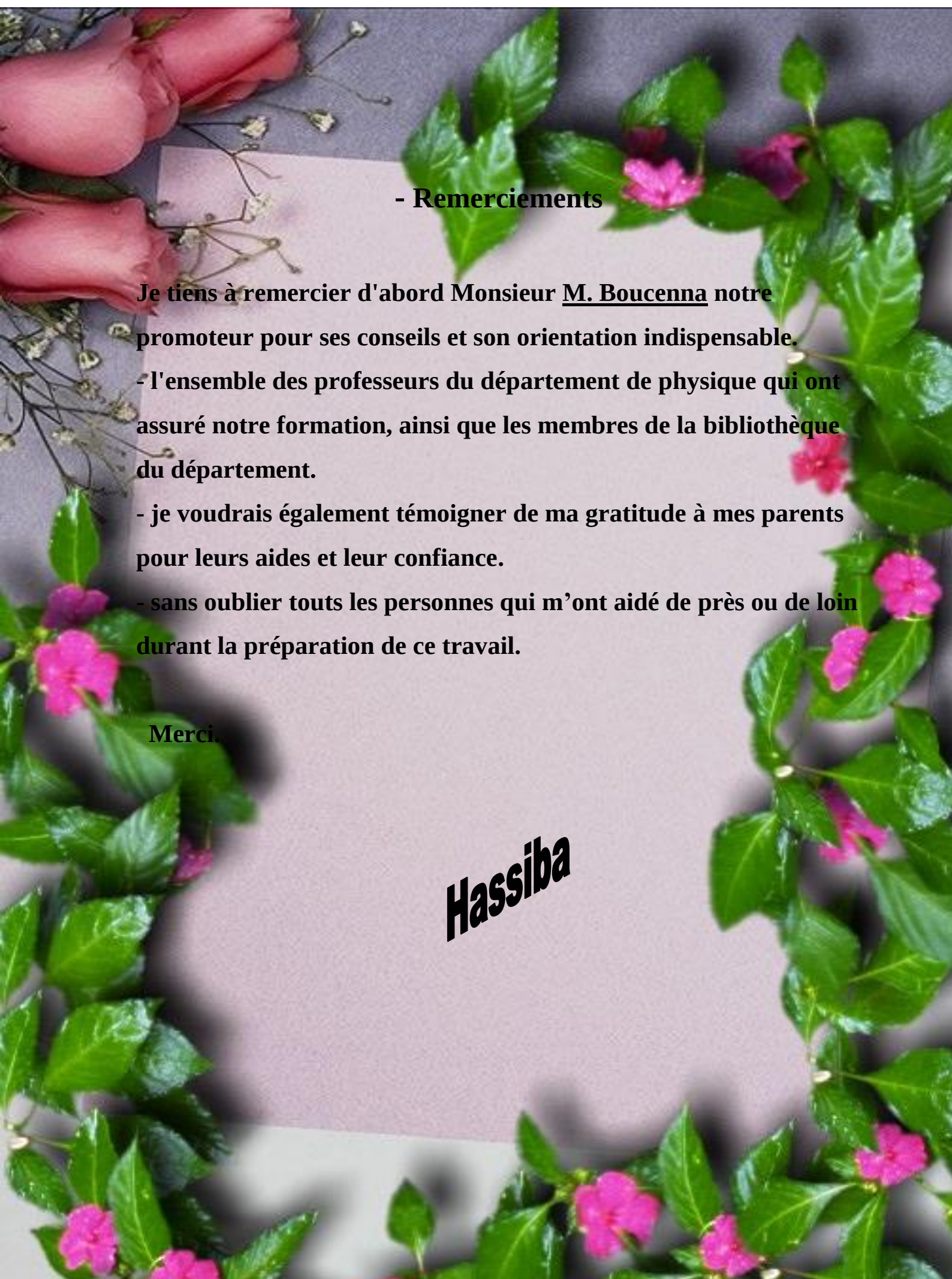
Amel

À tous ceux qui sont à moi:

Amel

Aicha

Mes collègues de l'étude



- Remerciements

Je tiens à remercier d'abord Monsieur M. Boucenna notre promoteur pour ses conseils et son orientation indispensable.

- l'ensemble des professeurs du département de physique qui ont assuré notre formation, ainsi que les membres de la bibliothèque du département.

- je voudrais également témoigner de ma gratitude à mes parents pour leurs aides et leur confiance.

- sans oublier tous les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin durant la préparation de ce travail.

Merci.

Hassiba

Liste des tableaux

Tableau I .1 : extrait des tableau périodique des éléments chimiques.....5

Tableau I .2 : les valeurs des paramètres de la maille pour la structure cubique du CdS..... 5

Liste des figures

Figure. I.1 : structure cubique (Zinc blende)en direction [001]..... 6

Figure. I.2: la structure wurtzite (hexagonale) en direction..... 7

Figure. I.3 : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1)..... 8

Figure. I.4: Structure de bandes d'énergie des matériaux ; (a) Isolants, (b) Semi-conducteurs et (c) Conducteur 9

Figure. I.5: Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct.....10

Figure. I.6 : Structure de Bande d'un semi-conducteur à gap directe.....11

Figure. II.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....25

Figure II.2: Représentation de potentiel Muffin – Tin << *MT* >>..... 27

Figure II.3 : Le déroulement et l'utilisation de ces différents programmes sont illustrés dans le diagramme..... 32

Figure III.1: la variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdS dans l'approximation GGA 39

Figure III-2 : partie optique réelles de la fonction diélectrique, du composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende à pression nulle et sous différente pression allant jusqu'a 1.5 GPa..... 42

Figure III.3: partie optique imaginaire de la fonction diélectrique, du composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende à pression nulle et sous différente pression allant jusqu'a 1.5 GPa.....	43
Figure III- 4:Indice de réfraction calculés pour le composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende a une pression nulle et sous différentes pressions.....	45
figure III-5: Indice de réfraction calculés pour le composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende a une pression nulle et sous différentes pressions.....	47
figure III- 6: coefficient d'absorption optique calculés pour le composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende a une pression nulle et sous différentes pressions	49
figure III-7: fonction de perte d'énergie des électrons du composé semi-conducteur CdS en phase zinc-blende a une pression zero et sous différentes pressions.....	51

Dédicace.....	(I)
----------------------	------------

Remerciement.....	(II)
--------------------------	-------------

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : généralité sur les semi – conducteurs binaire.

I-1les semi – conducteur II-VI.....	5
-------------------------------------	---

I-2 Paramètres de la maille.....	5
----------------------------------	---

I-3 Propriétés des matériaux semi conducteurs II-VI (CdS).....	6
--	---

a- propriétés structurales.....	6
---------------------------------	---

1-Structure Zinc blende.....	6
------------------------------	---

2-structureWurtzite(hexagonale).....	7
--------------------------------------	---

3 -Structure chlorure de sodium (NaCl).....	8
---	---

4- structure des bandes du CdS.....	8
-------------------------------------	---

b-Propriétés électroniques.....	8
---------------------------------	---

Notion de bandes d'énergie.....	8
---------------------------------	---

Gap direct et gap indirect.....	9
---------------------------------	---

c-Propriétés Optiques.....	11
----------------------------	----

Chapitre II: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.1 Introduction.....	15
------------------------	----

II.2 Equation de Schrödinger.....	15
-----------------------------------	----

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	17
---	----

II.4 l'approximation de Hartree-Fock.....	17
---	----

II.4.1 l'approximation de Hartree.....	17
--	----

II.4.2 l'approximation de Hartree-Fock.....	18
---	----

II.5 La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19
II.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn.....	19
II.5.2 l'équation de Kohn-Sham.....	20
II.6 Les différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation	
II .1 Approximation de la densité locale (LDA).....	22
II.2 l'approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
II.7 Résolution des équation de Kohn –Sham.....	23
II.8 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
II.9 La méthode LAPW.....	28
II.10 Méthode LAPW+LO.....	29
II.11 Concept de la méthode FP- LAPW	29
II.12 Code de calculs Wien2K	30
II.13 conclusion.....	33

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1- Introduction	35
III-2- Détails de calculs.....	36
III-3- Test de convergence.....	36
III-4- Propriétés structurales	37
III-5- Propriétés optique	40
a-Effet de pression sur les propriétés physiques.....	40
b-Effet de pression et transition de Phase.....	41
c- Effet de pression sur les propriétés optiques.....	41
d-Effet de pression sur l'indice de réfraction.....	44
e-Effet de pression sur le spectre de réflectivité.....	46

f-Effet de pression sur coefficient d'absorption optique.....	48
g-Effet de pression sur la fonction de perte d'énergie EELS.....	50
conclusion générale.....	52
Références	54

Introduction général

L'usage et la connaissance de matériaux aux propriétés particulières a favorisé l'innovation technologique, qui a introduit dans notre environnement d'innombrables instruments et outils renfermant des mystères électroniques. Parmi ceux-ci, les semi-conducteurs qui sont des matériaux clés des techniques actuelles, vu la richesse de leur comportement vis-à-vis des sollicitations aux quelles ils sont soumis. Récemment, les semi-conducteurs attirent une attention croissante de la communauté scientifique industrielle en raison de leurs applications multiples. L'étude des semi-conducteurs, que ce soit par des procédés expérimentaux ou par des modèles théoriques, permet d'avoir une vision détaillée sur leurs propriétés physiques, et d'augmenter ainsi leurs potentialités d'applications technologiques. Toutefois ils sont par excellence les matériaux de l'optoélectronique permettant de contrôler les électrons pour la détection, la modulation et l'émission de la lumière, en d'autres termes, ils servent à réaliser des composants et systèmes optiques [1]. Parmi les semi-conducteurs eux-mêmes, les composés formés des éléments III-V de la classification de Mendeleïev qui ont des propriétés physiques remarquables entrant dans la plupart des composants de télécommunication.

Par ailleurs les semi-conducteurs II-VI ont longtemps constitué le prototype de matériaux radiatifs, grâce à leur bande interdite directe qui leur confère une forte efficacité radiative ainsi qu'à leur grande énergie du gap, conduisant à l'émission de photons situés dans le spectre du visible. Les matériaux II-VI présentent la particularité d'être des matériaux à gap direct, dans la probabilité de transition bande à bande pour les porteurs est considérable, d'où l'intérêt dans le domaine d'application pour l'optronique [2]. L'étude des matériaux II-VI à grand gap en particulier CdS ont été initiées dans le but de réaliser des dispositifs émettant dans le bleu et du proche ultraviolet pour le stockage de l'information et dans la gamme du spectre visible en vue d'application pour les cellules solaires[3].

D'autres études sont orientées vers le domaine des cellules solaires à haute rendement. Le semi-conducteur CdS, qui fait l'objet du présent travail, présente dans ce contexte un intérêt tout à fait remarquable vu la simplicité de sa synthèse et les bons résultats optique qui permet d'obtenir [4-5].

Aujourd'hui, les simulations basées sur les principes physiques permettent d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance préalable des grandeurs expérimentales. D'où elles peuvent être des outils de prédiction en absence de

l'expérience. En outre, les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique, par exemple rendre visible la répartition des électrons ou la grandeur relative des différentes énergies mises en jeu (énergie cinétique, échange et corrélation électronique, etc.) Pour une bonne compréhension fondamentale de la structure électronique des matériaux, les théoriciens ont développé différentes méthodes basées sur des modèles différents, les uns dits semi-empiriques aux paramètres ajustables, les autres appelés des premiers principes (*ab initio*), puisent leur fondement de la théorie quantique fondamentale et utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés physiques, électroniques, optiques, et thermodynamique des molécules et des matériaux. Elles sont aussi des outils de choix pour l'étude de certains effets impossibles, difficiles ou même très coûteux à déterminer par voie expérimentale. La puissance des calculs *ab initio* a pour origine le formalisme de Hartree-Fock, ou celui de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui stipule que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de sa densité d'électrons. Parmi les méthodes *ab initio* qui concurrencent le monde de la physique numérique, la méthode FP-LAPW (Full Potential –Linearized Augmented Plane Wave) ou ses alternatives sont considérées parmi les plus précises, actuellement, pour le calcul des propriétés structurales, voir même électroniques et optiques des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, s'imprégnant de son succès, le code de calcul Wien2k, doté de son interface graphique conviviale, regroupe de nos jours une grande communauté scientifique mondiale qui ne cesse de s'accroître. Les tentations à rejoindre cette communauté étaient irrésistibles.

Ce travail a pour but de contribuer à la détermination des propriétés structurales et optiques en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). En particulier, nous avons étudié le sulfure de cadmium CdS, matériau appartenant à la famille des semi-conducteurs II-VI sous différentes pressions hydrostatiques. En conséquence le manuscrit s'articule autour de trois chapitres:

Pour contribuer à une compréhension des propriétés des semi-conducteurs, nous avons choisi de présenter dans le premier chapitre quelques généralités sur les propriétés des semi-conducteurs binaires particulièrement des semi-conducteurs II-VI. En suite, nous avons abordé dans le second chapitre le principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), et nous terminons par une brève étude de la littérature sur le code WIEN2K.

Les résultats concernant les propriétés structurales et optiques de CdS sous différentes pressions hydrostatiques seront exposés et discutés dans le dernier chapitre. Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de mémoire.

Chapitre I :
***Généralité sur les semi-
conducteurs binaires***

I-1 les semi – conducteur II-VI :

Les semi – conducteur (II-VI) sont composés du deuxième groupe et du sixième groupe de galactogènes du tableau périodique des éléments[6] ,est l'un composés les plus importants ,dont la plupart présentent des coupures d'énergie directes allant de la région ultra-violette à la région infra rouge le (tableau I.1) indique les semi _ conducteurs et se caractérise par un écart énergétique large et direct allant de (1,5 _ 3,7) ev[7].

IIA	VIB
<i>Be</i> ⁴	<i>O</i> ⁸
<i>Mg</i> ¹²	<i>S</i> ¹⁶
<i>Zn</i> ³⁰	<i>Se</i> ³⁴
<i>Cd</i> ⁴⁸	<i>Te</i> ⁵²
<i>Hg</i> ⁸⁰	<i>Po</i> ⁸⁴

Tableau I .1 : extrait des tableau périodique des éléments chimiques[8].

I-2 Paramètres de la maille :

Les paramètres de la maille d'un semi-conducteur sont généralement mesurés par la diffraction des rayons X(DRX). le tableau (I .2) donne les valeurs des paramètres de la maille rapportées par plusieurs auteurs pour structure cubique.

Composée	Zinc blende		Würtzite	
	a(Å°)	E _g (ev)	a(Å°)	c(Å°)
CdS	5,832 ^[9]	2,42 ^[9]	4,583 ^[9]	7,484 ^[9]

Tableau I .2 : les valeurs des paramètres de la maille pour la structure cubique du CdS.

I-3 Propriétés des matériaux semi - conducteurs II-VI (CdS) :

a- propriétés structurales :

Le sulfure de cadmium est un semi – conducteur qui cristallise dans trois types des structures : la structure zinc blende, structure hexagonale Würtzite et la structure de type NaCl.

1-Structure Zinc blende :

La structure cubique se compose des deux réseaux cubique faces centrées, formées respectivement des atomes de la colonne II et VI décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale égale $a\sqrt{3}/4$ et le taux de remplissage de cette structure égale 0.34.

Cette structure est décrite par un réseau cubique à face centrées et d'un empilement de type ABCABC de la direction [111] et la base est formée de deux atomes en (000) et $(1/4, 1/4, 1/4)$. La maille de Bravais contient 4 atomes du groupe II (Zn, Cd, Hg) dans les coordonnées $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$ et quatre atomes de groupe VI (O, S, Se, Te) dans les positions: $(1/4,1/4,1/4)$; $(1/4,3/4,3/4)$; $(3/4,1/4,3/4)$; $(3/4,3/4,1/4)$ et chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce et chaque tétraèdre est entouré de quatre autres tétraèdres (S).

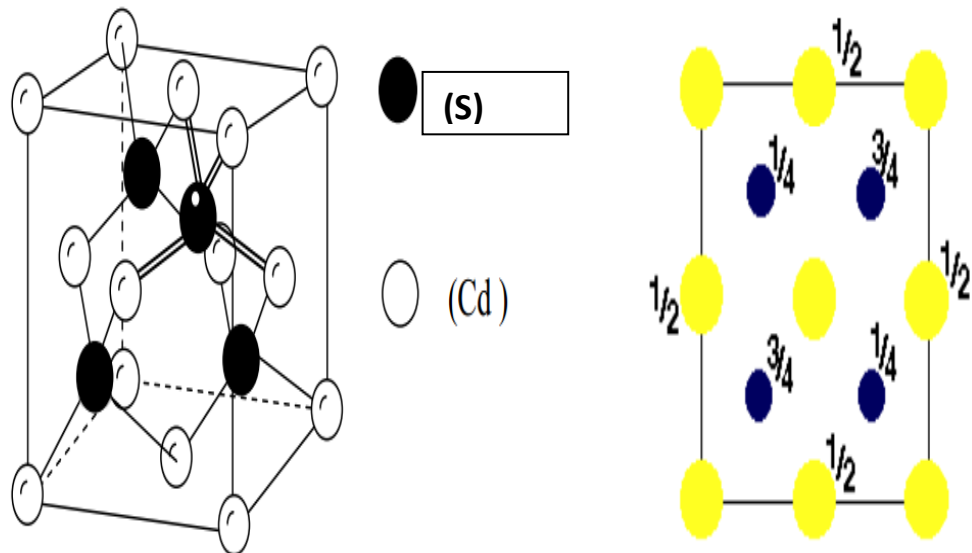


Figure I.1 : structure cubique (Zinc blende) en direction [001].

2-structure Würtzite (hexagonale) :

La structure hexagonale est constituée de deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $3/8$ du paramètre C . la maille élémentaire est constituée deux atomes de groupe II occupant les sites $(0,0,5/8)$ et $(2/3,1/3,1/8)$ et deux atomes de groupe VI occupant les sites $(0,0,0)$ et $(2/3,1/3,1/2)$. par conséquent un atome du type II est entouré de quatre atomes du type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La structure Wurtzite possède un empilement de type ABCABC dans la direction $[0001]$.

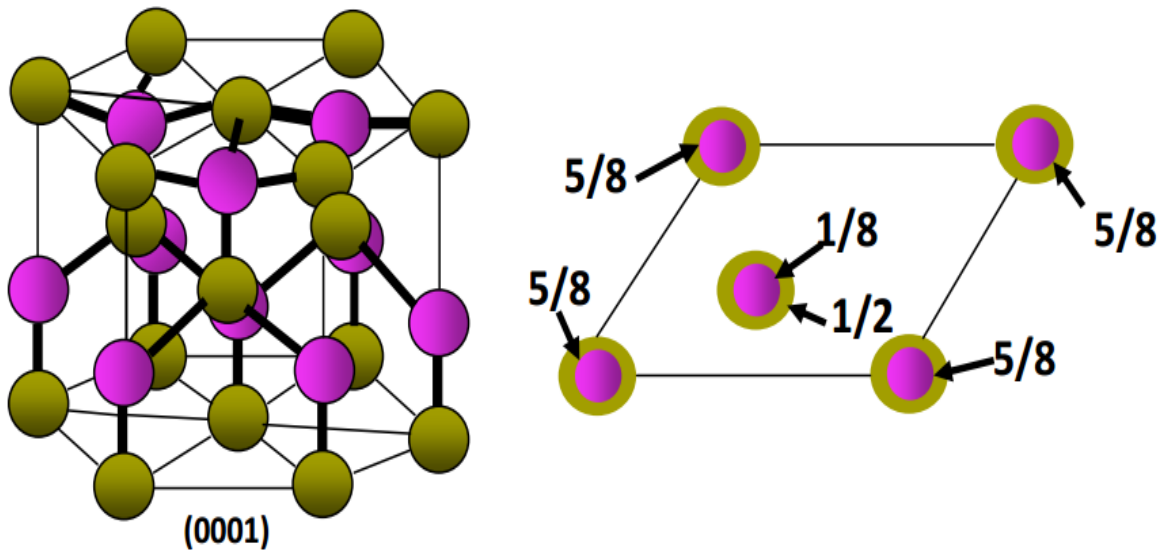


Figure I.2: la structure wurtzite (hexagonale) en direction $[10]$.

3- 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 I.5), 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 centrée (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés par une demi diagonale du cube $[11-12]$. 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 : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

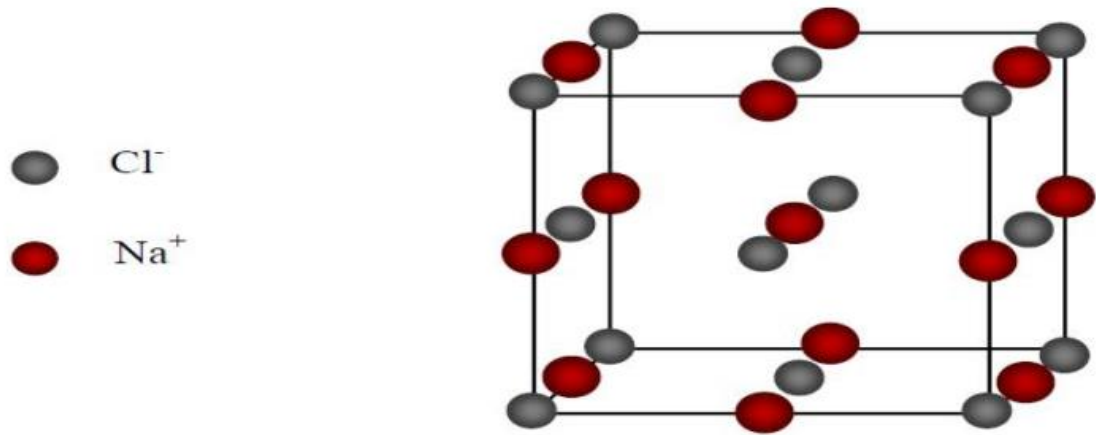


Fig. I.3 : Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1).

4- structure des bandes du CdS :

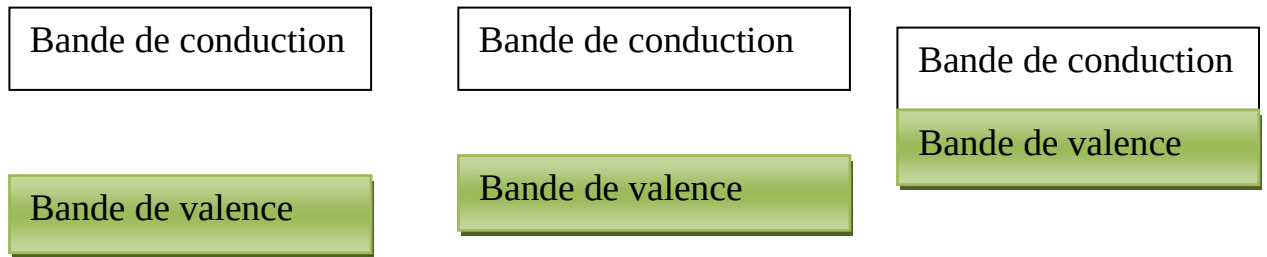
Le sulfure de cadmium CdS est un semi- conducteur à gap direct dont l'énergie est $E_g=2,5\text{ev.}$ ($\lambda=496\text{nm.}$)[13] La bande de valence de CdS est essentiellement constituée de la couche P du sulfure de configuration $[\text{Ne}].3S^23P^6$ que complète les deux électrons de la couche S du caduim (configuration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$) la bande de la conduction provient de l'orbitale S du cadmium vidée de ses électrons[14].

b- Propriétés électroniques:

Notion de bandes d'énergie

Un matériau semi-conducteur se caractérisé par sa structure de bande [15] :

- La bande de valence: c'est la bande qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons.
- La bande de conduction: est définie comme le premier niveau énergétique au dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.
- La bande interdite: cette bande représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction. La figure I.4 présente la structure de bande d'énergie.



(a) Isolant

(b) Semi-conducteur

(c) Conducteur

Fig. I.4: Structure de bandes d'énergie des matériaux ; (a) Isolants, (b) Semi-conducteurs et (c) Conducteur [16].

Gap direct et gap indirect:

Par définition le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

Les structures de bandes représentées sur la figure I.5 font apparaître deux types fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs dans lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des $\vec{k}$.

Si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de $\vec{k}$:

On dit que le Semi-conducteur a un gap direct. Tandis que, si ce maximum et ce minimum correspondent différentes valeurs de $\vec{k}$ le semi-conducteur a un gap indirect [17].

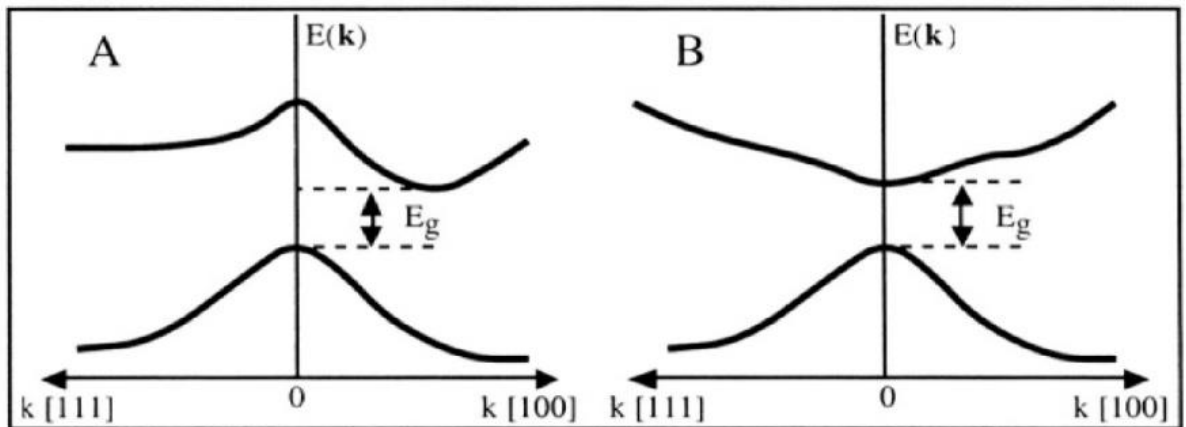


Fig. I.5: Structure de bande d'énergie du : (A) gap indirect et (B) gap direct [18].

Les semi-conducteurs II-VI à base de Cadmium et à base de Zinc sont caractérisés par une grande largeur de bande interdite, correspond à des longueurs d'onde situées dans le domaine du visible jusqu'à à l'ultraviolet.

Ces matériaux semi-conducteurs possédant un gap direct vraie de 3.741 eV pour le ZnS[19], de 2,5 eV pour le CdS [15] jusqu'à 1.525 eV (CdTe[19]).

Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au centre de la zone de Brillouin voir la figure I. 6.

La bande de valence à $\vec{k}=\vec{0}$ se compose de trois courbures différentes :

- Bande de trous lourds (hh pour heavy hole).
- Bande de trous légers (lh pour light hole).
- bande spin-orbite Δ_{SO} .

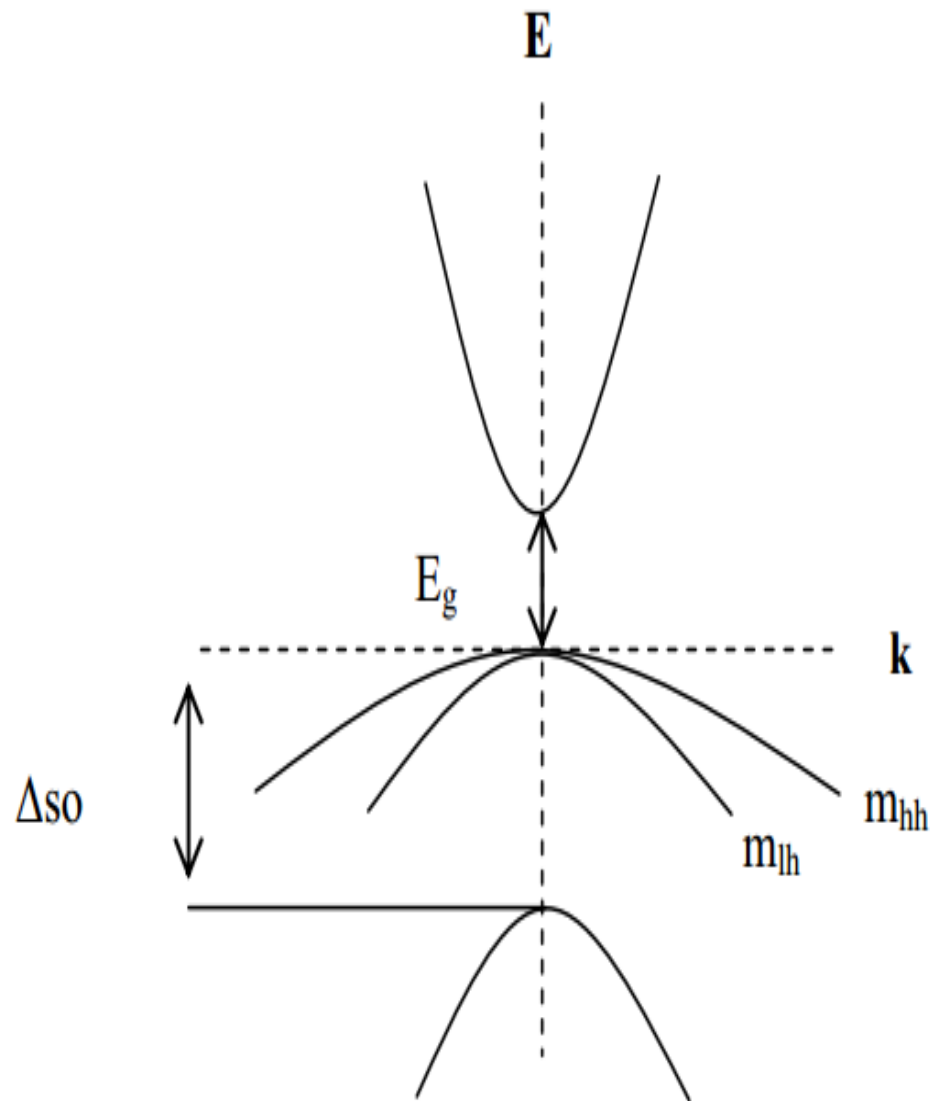


Figure I-6 : Structure de Bande d'un semi-conducteur à gap directe.

c-Propriétés Optiques :

Deux paramètres macroscopiques décrivent complètement l'interaction d'une onde électromagnétique et d'un milieu : la permittivité diélectrique (ϵ) et la perméabilité magnétique (μ). Etant donné qu'une grande majorité des matériaux optiques réagissent très faiblement à un champ magnétique la perméabilité relatives est prise égale à 1.

L'interaction rayonnement –matière peut provoquer des transition électroniques. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction d'électrique complexe $\epsilon(w)$ [20] donnée par :

$$\epsilon(w) = \epsilon_1(w) + i\epsilon_2(w) \quad (I.1)$$

la connaissance des propriétés optiques d'un matériau semi-conducteur est cruciale pour la fabrication des composants optoélectroniques pas mal d'importantes relations qui peuvent être tirées en connaissant la fonction diélectrique complexe décrit les propriétés optiques du milieu pour toutes les énergies photon

$$E = hW \quad (I.2)$$

c'est-à-dire la réponse du milieu au champ électromagnétique $\vec{E}(r)$.

La fonction diélectrique complexe $\epsilon(w)$ dépend de la fréquence w . c'est une grandeur tensorielle qui devient un scalaire si le solide est de symétrie cubique.

La partie réelle $\epsilon_1(w)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(w)$ de la fonction diélectrique sont reliées par les relations de Kamers-Kronig[21]:

$$n(w) = 1 + \frac{2}{\lambda} \int_0^w \frac{w' \epsilon_2(w')}{(w')^2 - w^2} dw' \quad (I.3)$$

$$k(w) = -\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(w')}{(w')^2 - (w)^2} dw' \quad (I.4)$$

L'indice de réfraction peut être évalué selon la relation suivant :

$$n(w) = \left[\frac{\epsilon_1(w)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(w) + \epsilon_2^2(w)}{2}} \right]^{1/2} \quad (I.5)$$

A basse fréquence ($w=0$) l'indice de réfraction $n(w)$ devient alors :

$$\mathbf{N}(\mathbf{w}) = \frac{1}{\varepsilon^2}(\mathbf{0}) \quad (\text{I.6})$$

La réflectivité $R(\mathbf{w})$ associée à une incidence normale s'écrit :

$$\mathbf{R}(\mathbf{w}) = \frac{(n(\mathbf{w})-1)^2+k(\mathbf{w})^2}{(n(\mathbf{w})+1)^2+k(\mathbf{w})^2} \quad (\text{I.7})$$

La fonction diélectrique : Elle se calcul suivant l'équation:

La polarisabilité totale χ .

Ce qui nous permet de calculer la fonction de perte optique EELS à travers la diélectrique macroscopique ε'_M donnée par

$$\varepsilon_M = \frac{1}{\varepsilon_{G=0,G'=0}^{-1}} \quad (\text{I.8})$$

La fonction de perte optique EELS est reliée à la fonction diélectrique par l'équation :

$$\text{EELS} = -I_m \left\{ \frac{1}{\varepsilon_M} \right\} \quad (\text{I.9})$$

chapitre II :
Théorie de la
fonctionnelle de densité
(DFT).

I-1-Introduction :

La physique de la matière et la science des matériaux sont concernée fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant .Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique . Avec ceci vient la reconnaissance de toutes les propriétés des matériaux qui peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable. le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à la l'origine de leurs propriétés, mais dans ce cas la mécanique classique peut être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de **Schrödinger**[22] .

L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximation ont été faites pour palier à cette situation difficile .

La méthode utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** , développée par **Hohenberg** et **Kohn**[23] .la **DFT** est la méthode la plus efficace dans le calcul des structure de bandes pour les solides nous utiliserons par conséquent dans cette étude[24] .

II.1 l'équation de Schrödinger :

Un système cristallin est constitué d'une collection de particules (noyaux plus électrons) en principe il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme[25]:

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

Où :

E : est l'énergie totale de système.

Ψ : la fonction d'onde des système.

H : est elle 'hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant N noyaux et n électron hamiltonien s'écrit :

$$\mathbf{H} = \sum_e + \sum_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Soit: } T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II. 3})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 \quad (\text{II. 4})$$

$$V_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{en} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{nn} = -\sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II.7})$$

Avec:

T_e : L'énergie cinétique de électrons.

V_{ee} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{en} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux électrons.

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{nn} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

e : la charge de l'électron.

m : La masse de l'électron.

M : La masse du noyaux

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

$R_{\alpha,\beta}$: Est la distance entre les centres des noyaux α et β .

Z_α, Z_β : Les nombres atonique des noyaux α et β .

- La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps .Dans ce case il faut envisager différentes niveaux d'approximation pour contourner ce problème[26].

II.2 L'approximation on de Bom-Oppenheimer:

L'approximation on de Bom-Oppenheimer dite adiabatique et la première des approximation utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les système complexes .

Cette approximation basé sur négligence des mouvement des noyaux à partir des électrons se basant sur la différence de masse entre les noyaux atoniques et les électrons $M_n \gg m_e$, alors que la vitesse des électrons est plus grand que la vitesse des noyaux alors $V_{nn} = \text{cte}$ et $\nabla_n = 0$. Donc définie un nouvelle l'Hamilton[27]:

$$\mathbf{H} = \nabla_e^2 + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II .8})$$

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II .9})$$

II.3 L' approximation de Hartree-Fock :

II.3.1 L' approximation de Hartree :

La résolution de l'équation(II .9) avec N corps est impossible. L'idée de Hartree[28] est de réduire le problème à celui d'une seule particule .

Cette approximation consiste à supposer qu'un électrons se déplace dans un potentiel crée par les noyaux Et les autres électrons, dans ce cas on exprime la fonction d'onde Globale $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ comme un produit des fonctions d'onde à une particule $\varphi(r)$ (fonctions mono-électronique).

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \varphi_1(\mathbf{r}).\varphi_2(\mathbf{r}) \dots \varphi_N(\mathbf{r}) \quad (\text{II.10})$$

Les équations de Schrödinger à une particule S'écrivent:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II .11})$$

Dans(II .11) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron. Le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyaux.

$$V_{en}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} \quad (\text{II .12})$$

Et de l'action des autres électrons. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charges négative $\rho(r)$. On peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II .13})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions

$$V_{eff} = V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{II .14})$$

Avec le potentiel effectif exprimé en(II .8) , l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant s'écrit :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II .15})$$

Les fonctions propres obtenues par la solution de l'équation (II .15) permettent de calculer une nouvelle densité électronique:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^2(\mathbf{r}) \quad (\text{II .16})$$

II.4.2 l'approximation de Hartree – Fock :

le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron . Cette théorie néglige les effets d'échange corrélation. En 1930, Fock[29] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respect pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono –électronique et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \end{vmatrix} \quad (\text{II .17})$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules.

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer[30].

II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

Introduction :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas[31], et Fermi[32].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en leitmotif depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham[33].

II.5.1 Théorème de de Hoheberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est basée sur les deux théorèmes de Hoheberg et Kohn[34] .

Théorème 1 :

fonctionnelle universelle de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho) \quad (\text{II .18})$$

Ce théorème est la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui explique l'appellation donnée à cette théorie Hoheberg et Kohn expriment cette fonctionnelle comme suit :

$$E(\rho) = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}(\rho) \quad (\text{II .19})$$

Où F_{HK} : représente la fonctionnelle Hoheberg et Kohn .

V_{ext} : le potentiel externe agissant sur ces particules .

Théorème 2 :

L'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la valeur exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II .20})$$

Où

ρ_0 : la densité de l'état fondamentale.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamentale s'écrit comme suite

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ex}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II .21})$$

$$\text{Où} \quad F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \nabla^2 + V | \Psi \rangle \quad (\text{II .22})$$

Soulignons que la fonctionnelle $F(\rho)$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors il sera facile d déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel donné aucune indication sur de $F[\rho]$

II.5.2 Les équation de Kohn et Sham :

Kohn et Sham[35] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel par un système fictif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique l'énergie de l'état fondamental d'un système électrons en interaction soumis au potentiel réel de fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons. Pour ce système fictif les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E_{V_{ext}}[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II .23})$$

Où

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de coulomb classique entre les électrons).

V_{XC} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit dans :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\Psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\Psi_i(\vec{r})\rangle \quad i=1, \dots, N \quad (II.24)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \sum_j \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} + V_{xc}(\vec{r}) \quad (II.25)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II.26)$$

La densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (II.27)$$

Ainsi, Kohn et Sham, ont donc introduit un système effectif de particules : ils ont fait l'hypothèse qu'on peut assimiler à plusieurs électrons en interaction, à un système d'électrons sans interactions, se mouvant dans le potentiel créé par tous les autres électrons, tel que les états électroniques occupés génèrent une densité de charge à l'état fondamental égale à celle générée par le système d'électrons en interaction. mais en introduisant l'approximation du potentiel effectif, Kohn et Sham n'ont fait que contourner la difficulté d'exprimer, $E[\rho(\vec{r})]$ car elle reste inconnue, donc on peut pas déterminer l'énergie totale du système. C'est pourquoi, dans la pratique, on fait appel à quelques approximations [36].

II.6 Les différents type de fonctionnelles d'échange-corrélation :

Il existe deux approximations très courantes pour traiter le terme E_{xc}

II.6.1 Approximation de la densité local LDA :

Pour donner une expression approximative de la fonctionnelle de la densité $E_{XC}[\rho(r)]$ Kohn et Sham proposait des 1965 l'approximation de la densité local LDA dans cette approximation on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire[37]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{Sham}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (II.28)$$

Où

$\varepsilon_{xc}(\rho)$: désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

La fonction ε_{XC} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (II.27)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac[38] :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{\pi}{3} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (II.29)$$

Des valeurs précises de ε_c sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperly et Alder[39] et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ et par une méthode de Perdew et Zunger[40].

L'estimation la plus utilisée de ε_{xc} a été donnée par Hedin et Lundqvist[41] :

$$\varepsilon_x(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} \frac{-3e^2}{4\pi r_s} \quad (II.30)$$

Avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante :

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (II.31)$$

$$\varepsilon_c(r_s) = \frac{-C e^2}{2} \left[(1+x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (II.32)$$

Où $C = 0,045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Pour un système polarisé , la densité de charge est décomposée en deux parties , la densité des spin haut $\rho\uparrow$ et du spin $\rho\downarrow$: c'est l'approximation de la densité locale du (**LSDA**)[42 , 43] :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}(\rho\uparrow(\vec{r}) + \rho\downarrow(\vec{r})) d\vec{r} \quad (II.33)$$

$\varepsilon_{xc}^{unif}(\rho\uparrow(\vec{r}) + \rho\downarrow(\vec{r}))$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène .

II.6.2 l'approximation du gradient généralisé GGA :

dans plusieurs cas , la **LDA** donné des résultats faibles ,mais dans d'autre ,elle étémoin exacte avec les résultats expérimentaux la plupart des corrections qui ont été introduites à la **LDA** reposent sur l'idée consiste obtenir en compte les variations locale de la densité pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduisant à l'approximation du gradient généralise **GGA** (generalized gardient approximations) dans la quelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}) . \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}^3 \quad (II.34)$$

$\nabla\rho(\vec{r})$:exprimé le gradient de la densité électronique .

les travaux de Predew et ses collaborateurs[44] qui sont appliqués sur plusieurs système ont montré des résultats prometteurs. Par exemple pour le Fer la **LDA** a montré que le Fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique expérimentalement, ils ont observé que le bcc-Fe possède l'état fondamental la plus basse et qui a été confirmé par les calculs ab-initio avec l'utilisation de **GGA**. Ces travaux montrent que l'approximation **GGA** fait des amélioration importantes substrats obtenus par apport à ceux des **LDA**[45].

II.7 Résolution des équations de Kohn et Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham il faut choisir une base pour les fonction d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelée orbitales de Kohn – Sham (KS)[46]:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (II.35)$$

$\varphi_j(\vec{r})$: sont les fonctions de base.

$C_{i,j}$: sont les coefficient de développement .

La résolution des équation de Kohn – Sham revient à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'interaction auto-cohérent

Ceci est réalisé injectant la densité de charge ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire[47] :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) = 0 \quad (\text{II .36})$$

Où $\mathbf{H}$: représente la matrice Hamiltonienne.

$\mathbf{S}$: la matrice de la recouvrement .

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées

L'on n'obtient pas la convergence des calculs on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante[48] :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II .37})$$

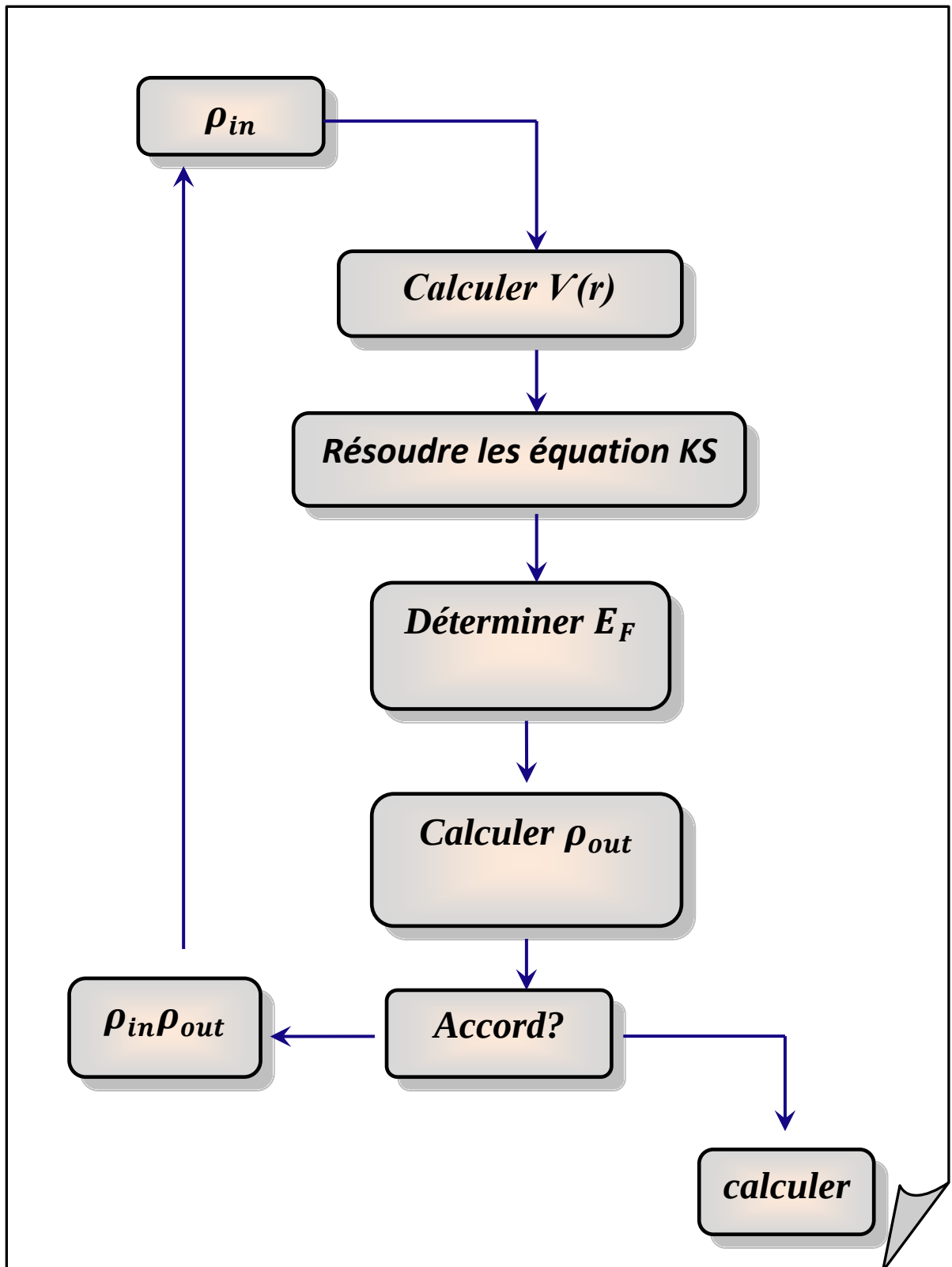


Figure II.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

-Il existe plusieurs méthode de calcul pour déterminer les propriétés physiques des matériaux solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des données expérimentales ou théorique).

- les méthodes empiriques qui utilisent les données expérimentales.
- Les méthodes semi-empiriques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les système à plusieurs électrons dans les quelles les calculs sont ajustés par rapport aux données expérimentales et théoriques.
- les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données de base dites fondamentales.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie d'où la détermination des propriétés électronique des solides L'amélioration la plus importante qui a été élaborée dans les approches des premier principe ,a été le récent développement de la méthode linéaire de potentiel à base des ondes planes Augmentées(FP-LAPW).

Cette méthode est l'une des méthodes le plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides et ceci en se basent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

II.8 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave). Dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Il présente un système sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle [49].

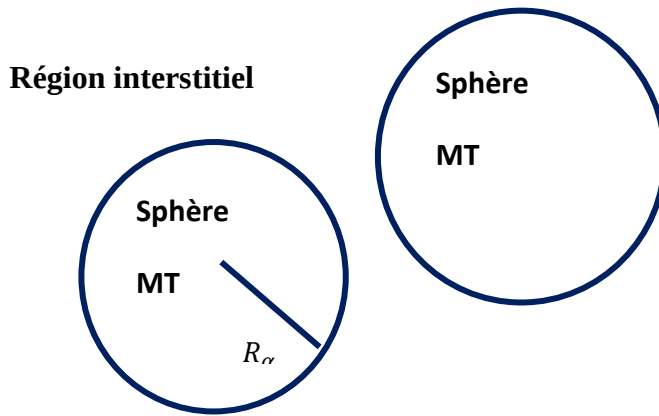


Figure II.2: Représentation de potentiel Muffin – Tin « MT ».

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)x} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II .35})$$

où R_α : représente le rayon de la sphère MT

Ω : le volume de la cellule

C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme [50] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II .36})$$

$V(r)$: représente le potentiel Muffin-Tin .

E_l : l'énergie de linéarisation .

Slater justifie le choix de ces fonction en notant que les ondes planes sont les solution de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant , Alors que les fonctions radiales sont des solution dans le cas d'un potentiel sphérique , lorsque E_1 est une valeur propre .

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficient A_{lm} doivent etre développés en fonction du C_G coefficient des ondes planes existantes dans les régions interstitielles , ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II .37)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficient A_{lm} sont déterminer à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètre d'énergie E_l sont appelés les coefficients vibrationnels de la méthode APW. Les fonction individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées APW_s . Les fonction APW_s sont des solutions de l'équation de Schrodinger dans les sphère, mais seulement pour l'énergie E_l doit etre égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie(pour un point K) ne peuvent pas etre obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

II.9 La méthode LAPW :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées APW élaborée par Slater ,Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW. Cette méthode fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de la structure de bande des solides, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base a l'intérieure des sphères MT : Ces fonctions sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ les $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante[51] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = U_l(r) \quad (II .38)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_{MT} \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) & r > R_{MT} \end{cases} \quad (II .39)$$

où

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

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

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l suivant l'expression :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.40})$$

Avec : $0((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

Les avantages de la méthode LAPW :

- 1- L'énergie des bandes aux points K est obtenue par une simple diagonalisation contre la méthode APW l'énergie est calcul pour chaque bande .
- 2- Le problème de l'asymptote dans la méthode LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui assure le non décomplement des ondes planes avec les fonction radiale .
- 3- La base de la méthode LAPW est plus flexible que celle de la méthode APW car il y a beaucoup plus de liberté variationnelle .

II.10 Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions[52]:

$$Q(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 41})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et

B_{lm} définie précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur

commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence[53].

II.11 Concept de la méthode FP- LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full potentiel linearized augmented Plane Waves: FP-LAPW)[54] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge , il sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique , et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad \begin{matrix} \mathbf{r} \in I \\ \mathbf{r} \in S_\alpha \end{matrix} \quad (\text{II .42})$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad \begin{matrix} \mathbf{r} \in I \\ \mathbf{r} \in S_\alpha \end{matrix} \quad (\text{II .43})$$

II.12 Code de calculs Wien2K :

Wien2K est un programme informatique écrit en fortran permettant d'effectuer des calculs quantique sur les solides périodique. Wien2K utilise la méthode full potentiel linearized augmented plane Wave [FP-LAPW] pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité DFT.

Le package Wien2k fonctionne sous un système d'exploitation UNIX(LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se Basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code , parmi lesquelles:

- Les bandes d'énergie , la densité des états et le surface de Fermi
- La densité d'électrons, la densité spins, et les facteurs de structure aux rayons X
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure
- La polarisation des spins (structures ferro- ,antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite
- Les propriétés optiques

Le code Wien2k est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT

1.1initialisation :

pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ. qui se trouvent dans le fichier "case.struct". Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

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

SGROUP : Le SGROUP détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier cas structure, et rend en sortie le fichier cas. struct. sgroup.

SYMMETRY : Le SYMMETRY est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct (type de réseau, positions atomiques, etc.) et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements, atomiques, et les matrices des opérations de rotation Correspondantes.

INSTGEN LAPW : permet de définir la polarisation du spin de chaque atome. Ceci est très important pour les calculs en spins polarisés et en particulier pour les cas antiferromagnétique ; ou il est demandé d'inverser le spin des atomes AFM et/ou de fixer le spin des atomes non-magnétique.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états de valence ou du cœur avec ou sans orbitales locales.

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

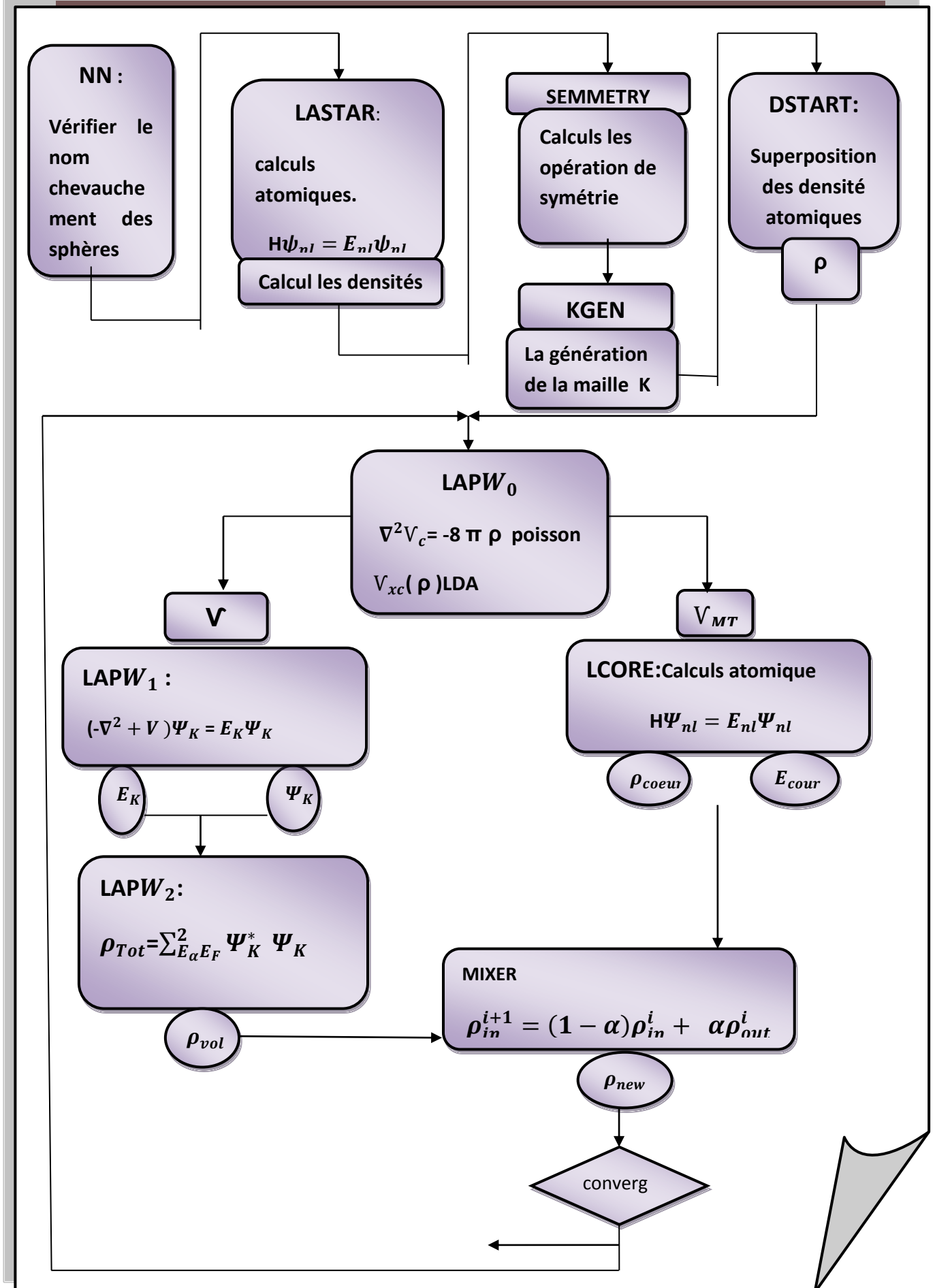
TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générés par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

Le déroulement et l'utilisation de ces différents programmes sont illustrés dans le diagramme illustré sur la **Figure II-3**.



II. 13 Conclusion :

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal [55].

Dans ce chapitre, nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail.

De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux[56].

Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, elles ont donné des résultats fiables en les comparants avec les mesures expérimentales. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarités (FP-LAPW) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarités (FP-LMTO) qui sont décrite dans le même chapitre [57].

Chapitre III :
Resultant et discussion

III-1-Introduction :

Au cours des dernières décennies le sulfure de cadmium (CdS), l'un des semi-conducteurs IIB-VIA, a fait l'objet d'une attention considérable en raison de ses nouvelles propriétés optiques et électroniques utilisées dans différents domaines technologiques tels que les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ, les photoconducteurs, les matériaux infrarouges, les capteurs, matériaux de stockage d'énergie et photo catalyseur [58,59].

Dans les conditions ambiantes, le CdS comporte deux phases: une structure de type würtzite (WZ) hexagonale avec groupe d'espace $P6_3mc$, une structure de type zinc blende (ZB) cubique avec groupe d'espace $F\bar{4}3m$.

Le sulfure de cadmium (CdS) subit une transition de phase structurale de la structure zinc blende (ZB) à la structure de type NaCl cubique avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

Une autre transition de phase est obtenue de la structure de type NaCl à la structure de type CdS-III orthorhombique avec le groupe d'espace $Pmmn$. Ces transitions de phase sont également étudiées par des calculs d'énergie totale et d'enthalpie. Selon ces calculs, les transformations de phase ont lieu à environ 3 GPa. et 51 GPa. [60].

Dans le présent travail, nous proposons une étude de simulation de la structure électronique de CdS. Une étude *ab initio* est réalisée pour étudier le comportement du sulfure de cadmium (CdS) sous différentes pression hydrostatique. Nous avons étudié les propriétés optiques du CdS en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) sous une pression allant de 0 GPa jusqu'à 1,5 GPa et ce dans le but d'étudier notre composé dans la phase ZB

III-2-Détails de calculs :

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k .

Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé(GGA) paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop [61], pour le traitement du potentiel d'échange-corrélation.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrées dans le but de définir une densité de départ, pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Avant de se lancer dans des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul.

III-3-Test de convergence :

Il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2k [62]. Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin-tin moyen R_{mt} et le vecteur K_{max} ($R_{mt} * K_{max}$, noté RK_{max}). Pour ce faire, nous avons choisi 10^{-5} Ry comme seuil d'erreur sur l'énergie totale entre deux cycles SCF successifs. Pour obtenir les bonnes valeurs de paramètre $R_{mt} * K_{max}$ et le nombre de k-points assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision, on fixe la valeur de RK_{max} égale à 8.5 et on varie les valeurs du nombre de k- points allant de 500 à 1000, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale E . L'analyse des courbes $E(k\text{-points})$ montre qu'une stabilité de convergence est atteinte dans les limites de 1000 points dans la première zone de Brillouin correspondant à 47 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin de CdS par l'utilisation de l'approximation GGA.

Après la détermination du nombre de k-points, on fixe cette dernière à la valeur de 1000 et on Varie RK_{max} de 5 à 10 par pas de 0.5, pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale E et on trace leurs variations, Les tracés $E(RK_{max})$ nous montre une stabilité de convergence à la limite de $RK_{max} = 7$ Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle

façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petites, afin d'assurer un nombre d'onde plane minime ce qui conduit à une convergence rapide, par conséquent les rayons muffin-tin sont prises égales a :

R_{MTs} : Cd : 2.2

et S : 2.1

Pour la valeur du paramètre cristallin, nous avons pris la valeur $a = 5.83$ donnée dans la référence [63] et nous introduisons ces valeurs dans la configuration StructGen.

III-4-Propriétés structurales :

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques,...) car ces propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé.

Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [64] donnée par :

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

Où

E : sont respectivement l'énergie totale.

V_0 : le volume à l'équilibre.

B : le module de compressibilité.

et B' : et sa dérivée.

Le modules de compressibilité est donné par :

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

Les valeurs optimisées du paramètre de maille a_0 , du module de compressibilité B_0 et de sa dérivée B' du composé CdS dans la phases zinc blend sont :

$$a_0=5.9497 \text{ \AA}.$$

$$B_0=56.2 \text{ GPa}.$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour le composés CdS dans la structure zinc blende obtenus par la GGA est représentée sur la **figure III- 1**.

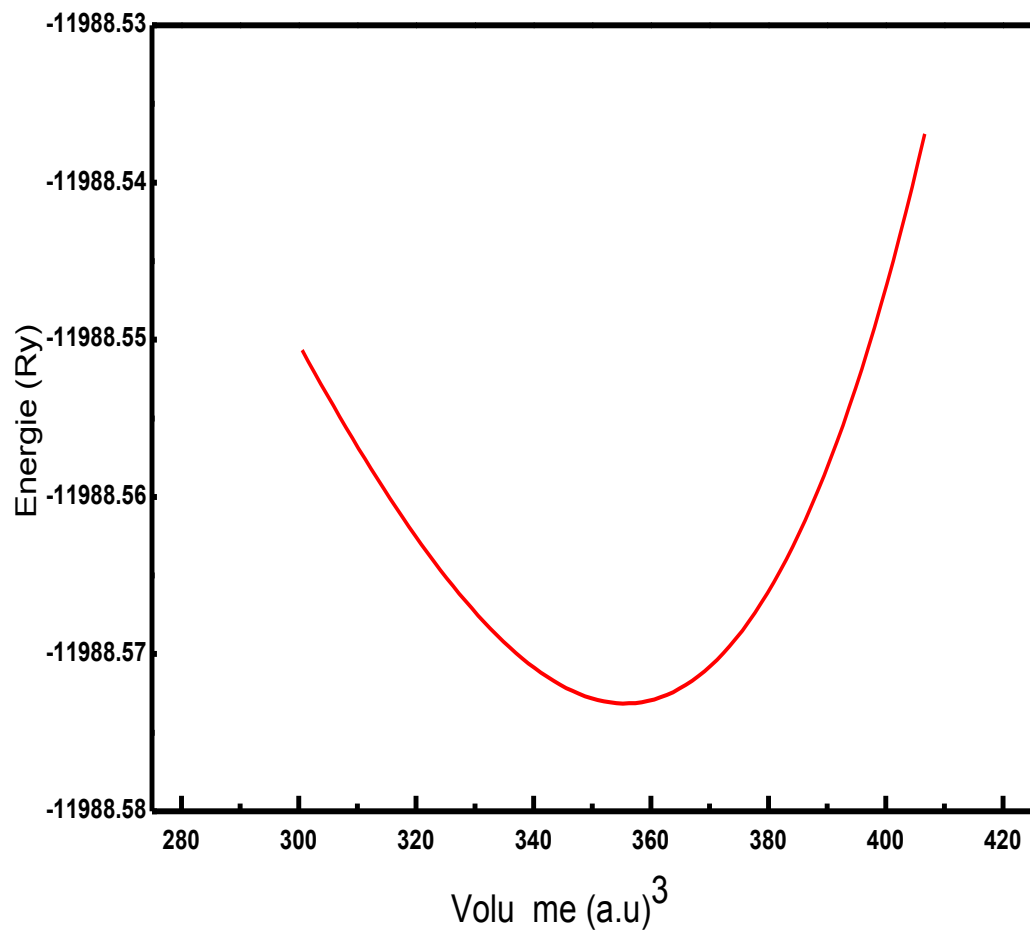


Figure III-1: la variation de l'énergie totale en fonction du volume de CdS dans l'approximation GGA .

III-5-Propriétés optique:

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques.

En général, les propriétés optiques d'un matériau solide peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ où deux types de transitions contribuent à la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$: les transitions interbandes et intrabandes. Les transitions interbandes sont classées en deux types, directs et indirects, alors que les transitions intrabandes sont importantes uniquement dans les métaux.

La détermination de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ permet d'obtenir d'autres grandeurs optiques telles que : la fonction de perte d'énergie EELS, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$.

a-Effet de pression sur les propriétés physiques:

Lorsqu'un matériau est destiné à une application technologique, il est nécessaire d'étudier son comportement sous l'effet des perturbations extérieures telles que : la pression, la température, le champ magnétique,...etc. L'application de cette perturbation est relié aux changements dans les distances inter atomiques.

Ces changements conduisent à des variations de la distribution de la charge dans les liaisons atomique, et par conséquent ces changements agissent sur tous les propriétés physiques du matériau. Dans notre étude nous avons choisi la pression comme perturbation extérieur.

Sous l'effet d'une pression, la constante du réseau est décrite par l'équation d'état

Murnaghan suivante :

$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{a_0}{a} \right)^{3B'} - 1 \right] \quad (\text{III. 3})$$

c-Effet de pression et transition de Phase:

La pression est un facteur important dans l'étude des propriétés du solide, car elle peut changer significativement l'arrangement des atomes dans la matière, ce qui se traduit par un changement de phase. Dans les conditions normales de température et de pression, le composé CdS se cristallisent dans la structure zinc blende. Sous l'effet de la pression, ce composé se transforment à la structure NaCl pour passer à une . structure de type CdS-III orthorhombique si on augmente d'avantage la pression [65].

d-Effet de pression sur les propriétés optiques:

Afin de caractériser les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs de symétrie cubique il suffit de traiter un seul composant tensoriel diélectrique. A cet égard, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est obtenue en utilisant la même méthodologie que celle décrite dans la référence [61], alors que la partie réelle de la fonction diélectrique est une dérivée de la partie de la partie imaginaire en utilisant la relation de Kramers-Kronig. Les figures 2 et 3 représentent les parties optiques réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement du composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende à pression nulle et sous différente pression allant jusqu'a 1.5 GPa.

Qualitativement, on note que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique présentent presque le même comportement avec quelques différences dans les détails.

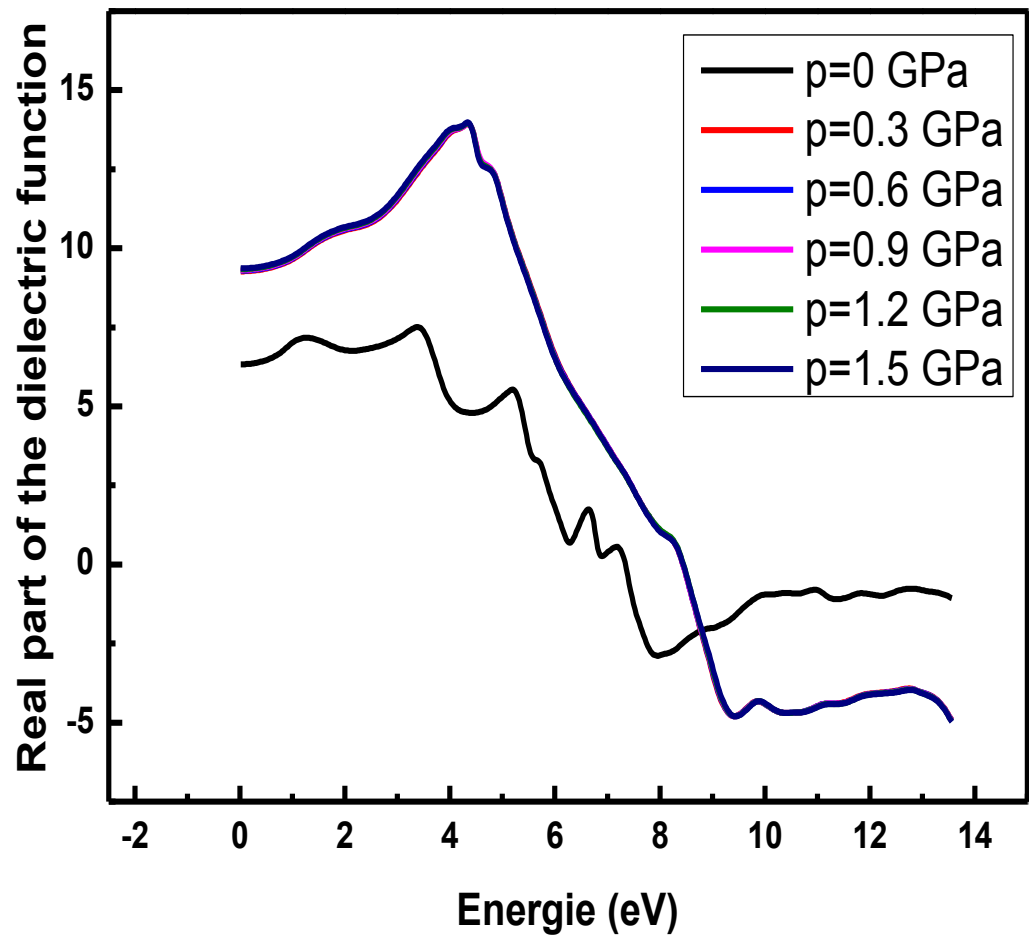


Figure III-2 : partie optique réelles de la fonction diélectrique, du composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende à pression nulle et sous différente pression allant jusqu'a 1.5 GPa.

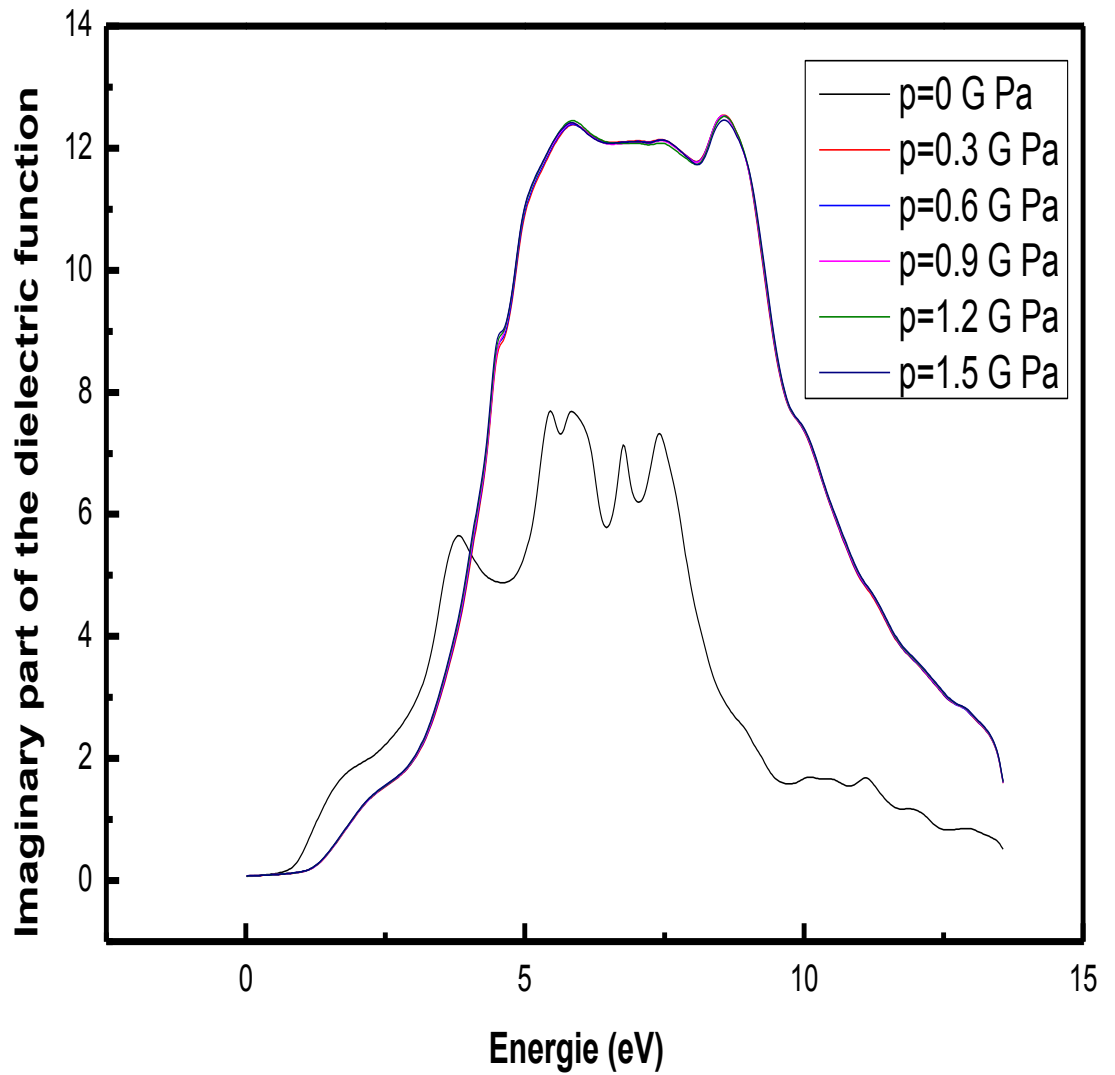


Figure III.3: partie optique imaginaire de la fonction diélectrique, du composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende à pression nulle et sous différente pression allant jusqu'a 1.5 GPa.

Nous remarquons que pour les fréquences plus petites, la courbe de la partie réelle présente un maximum proche du bord d'absorption. Ce maximum est suivi par les régions ayant la tendance générale à une intensité réduite. Une tendance similaire a été rapportée par Khan et Bouarissa [66] pour ZnS en utilisant la simulation de la dynamique moléculaire. La pression appliquée de 1.5 GPa semble augmenter le maximum du pic principal sans affecter la forme de ce dernier. L'augmentation du pic peut s'expliquer par les transitions inter-bandes qui varient sous l'effet de la pression.

La forme générale de la partie réelle (**Fig. III 2**) est celle attendue pour un oscillateur harmonique. Cet oscillateur possède une fréquence de résonance autour de 7 eV. La pression appliquée déplace légèrement la fréquence de résonance vers des fréquences plus grandes. Ceci est due à la variation de la séparation entre le niveau d'énergie moyen de liaison-anti-adhérence sous pression hydrostatique appliquée.

e-Effet de pression sur l'indice de réfraction :

L'indice de réfraction est un paramètre utile dans la conception et la fabrication de dispositifs destinés à des applications technologiques [67-68-69]. Les spectres d'indice de réfraction calculés pour le composé semi-conducteur CdS à la phase zinc-blende à une pression nulle et sous différentes pressions sont montrés sur la figure 4.

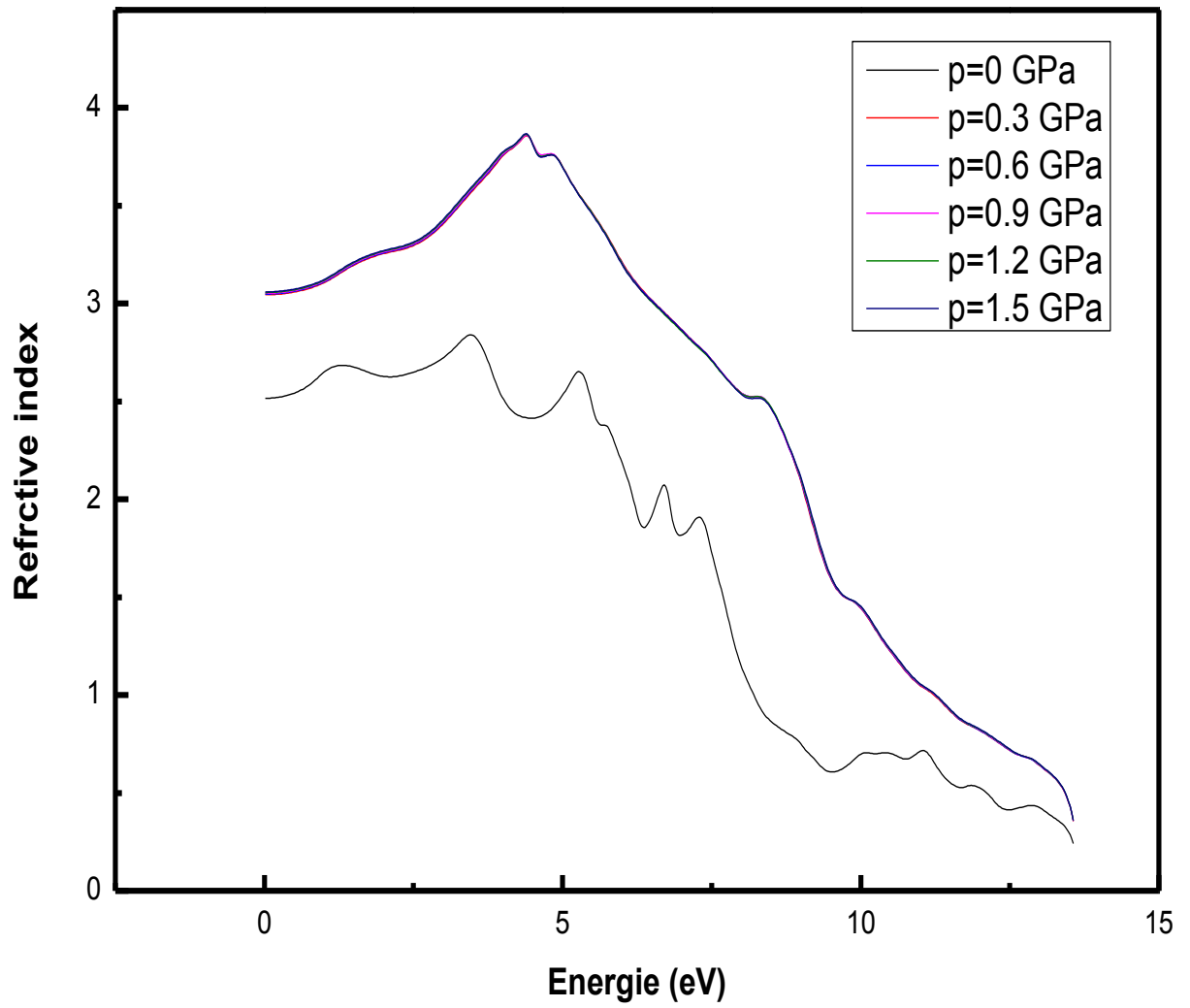


Figure III- 4:Indice de réfraction calculés pour le composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende a une pression nulle et sous différentes pressions.

A partir de cette figure, on note qu'à pression zéro, un ensemble de pics peut être observés. Ces pics proviennent des transitions excitoniques. Sous une compression de 1.5 GPa., les pics sont affectés là où ils sont décalés vers le haut dans les régions de basses fréquences (énergie). La même observation peut être constatée pour les régions de plus haute fréquence (énergie). Le pic le plus fort dans le spectre de l'indice de réfraction est principalement lié à la transition de l'excitation 2D. La pression appliquée de 1.5 GPa. déplace ce pic vers le haut, indiquant que les transitions 2D exciton dans le zinc-blende CdS sont affectées par la pression. D'un intérêt particulier, nos résultats prédisent une valeur d'environ 2.50 pour l'indice de réfraction statique pour le CdS dans la phase zinc-blende. Cette valeur devrait augmenter jusqu'à environ 3.1 lorsque la pression de 1.5 GPa. est appliquée sur le matériau CdS.

f-Effet de pression sur le spectre de réflectivité:

La connaissance de la fonction diélectrique complexe permet de dériver une autre grandeur mesurable: le spectre de réflectivité. Nos résultats pour CdS à des pressions allant de 0 GPa. à 1.5 GPa. sont représentés sur la **figure III-5**.

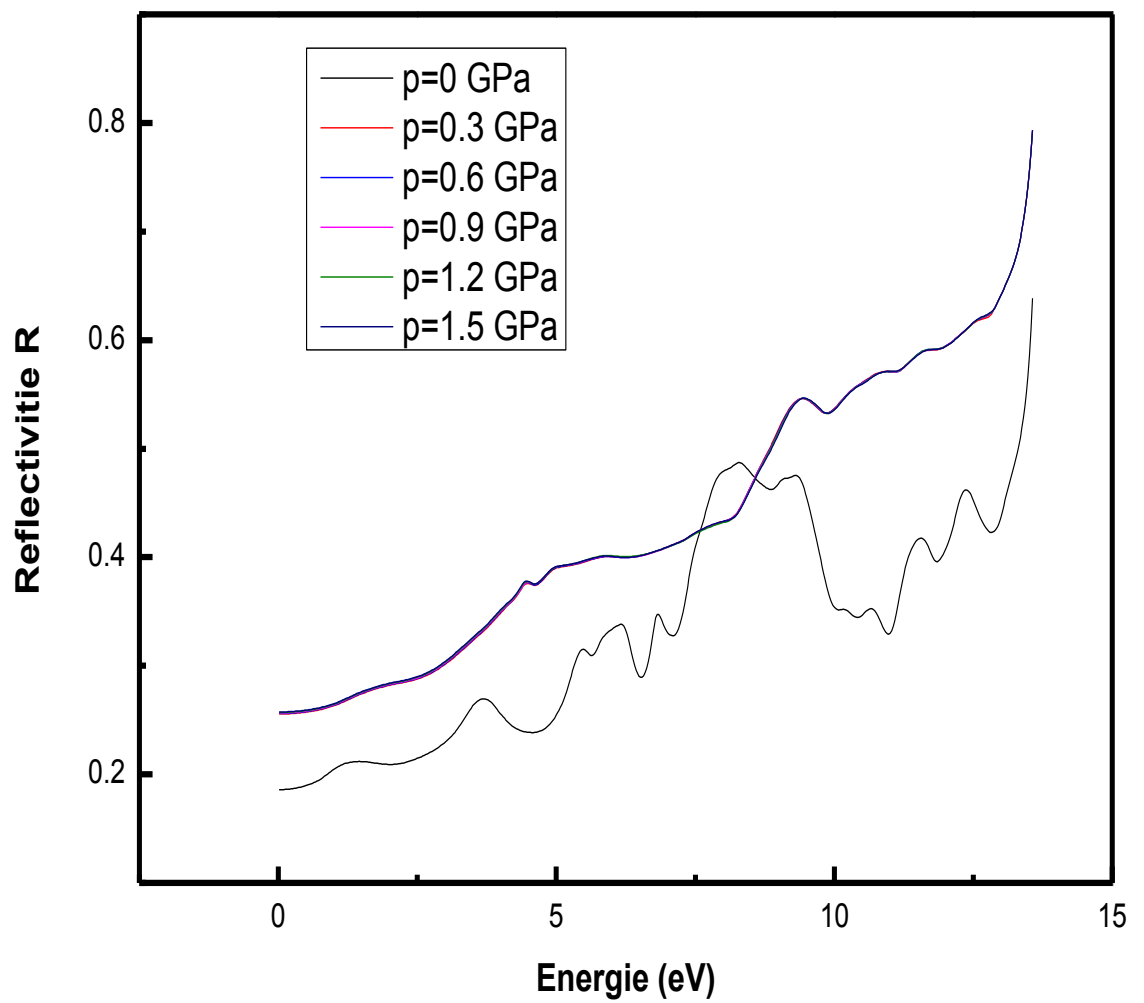


figure III-5: Indice de réfraction calculés pour le composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende a une pression nulle et sous différentes pressions.

Notez que le maximum de la réflectivité à une valeur d'environ 44% et se situe autour d'une énergie de 8 eV. Le pic à ce stade est lié aux transitions inter bandes qui sont modifiées par des effets excitoniques. Généralement, la région de fréquence la plus basse est dominée par une structure qui provient de la bande interdite d'énergie au point gamma qui est de type M_0 . A une fréquence plus élevée, les pics deviennent plus larges et sont dus aux transitions inter bandes. La largeur de ces pics est due à la diffusion phonon-phonon. Ce dernier amortit les vibrations. Une pression appliquée de 1.5 GPa. conduit à un léger déplacement du spectre de réflectivité vers des fréquences plus élevées (énergies) avec une tendance générale à ce que les pics de réflectivité deviennent plus élevés. Néanmoins, la forme du spectre de réflexion ne reste pas la même.

g-Effet de pression sur coefficient d'absorption optique :

Avant qu'elle ne soit absorbée, la lumière d'une longueur d'onde donnée pénètre à une certaine distance dans le matériau. Cette distance peut être déterminée par un paramètre physique appelé coefficient d'absorption optique. Dans cette présente contribution, ce coefficient a été calculé avec l'énergie des photons dans CdS dans la phase zinc-blende à pression zéro et sous différentes pressions jusqu'à 1 GPa. Nos résultats sont illustrés sur la figure 6. Notez qu'à pression nulle, le coefficient d'absorption optique augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'à environ 8 eV, puis il diminue.

Une pression appliquée de 1.5 GPa. conduit à un léger décalage du spectre de coefficient d'absorption optique jusqu'à environ 10 eV, puis ce décalage devient plus important. Du point de vue quantitatif, le changement du coefficient d'absorption optique comme il est montré sur la figure 6 (courbe en pointillés) dépend de l'énergie de la lumière absorbée.

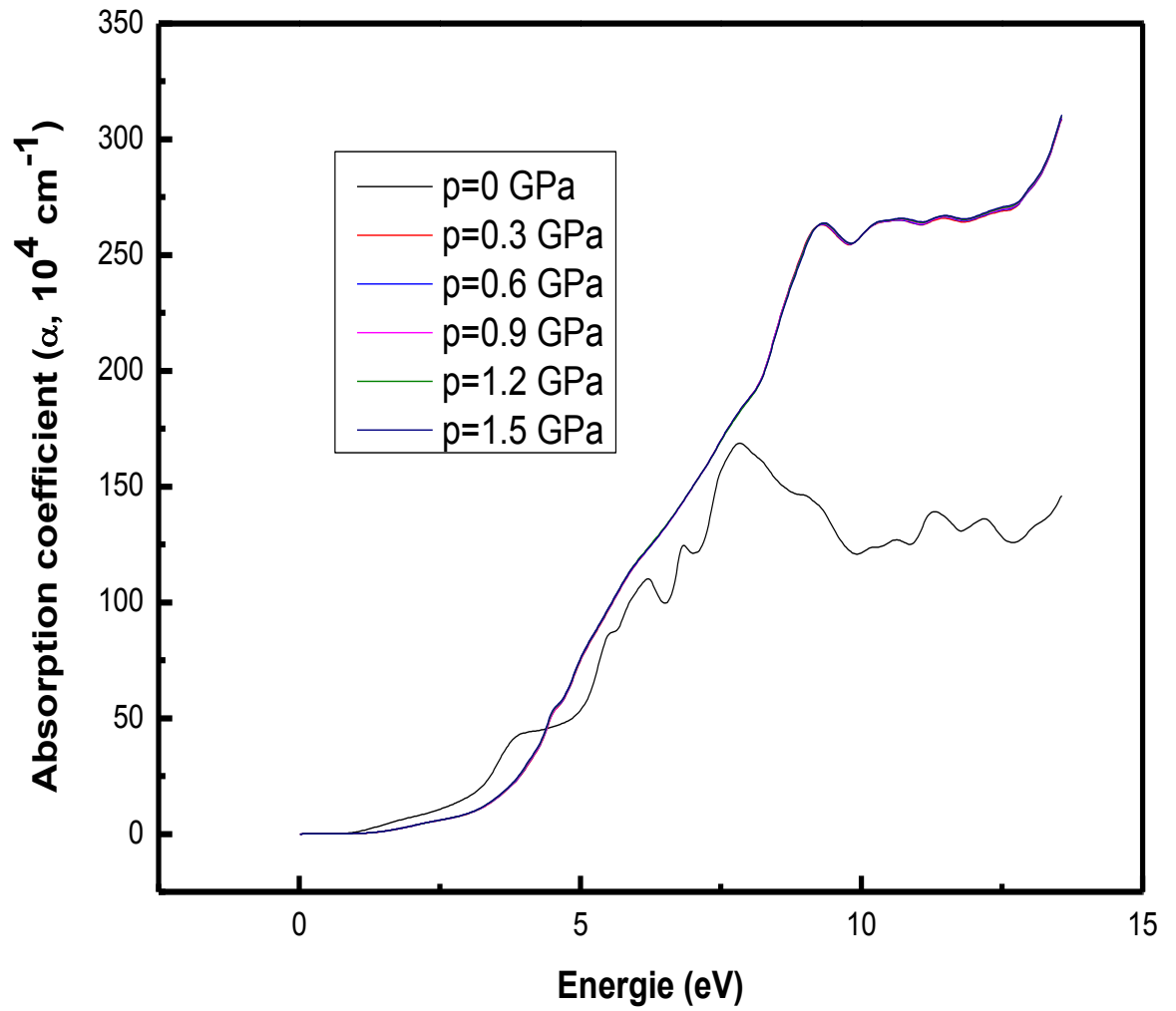


figure III- 6: coefficient d'absorption optique calculés pour le composé semi-conducteur CdS dans la phase zinc-blende a une pression nulle et sous différentes pressions .

h-Effet de pression sur la fonction de perte d'énergie EELS:

la fonction de perte d'énergie. A cette fin, la fonction de perte d'énergie des électrons du composé semi-conducteur CdS en phase zinc-blende a une pression zero et sous différentes pressions jusqu'a 1.5 GPa a été calculée. Nos résultats sont représentés sur la figure 7. Dans ces spectres ont peut observer des pics qui représentent la caractéristique associée à la résonnance du plasma. La fréquence du plasma correspond à ce plasma. Lorsque la pression est appliquée, la fréquence du plasma est décalée vers des énergies plus grandes et le maximum du pic est augmenté suivi d'un changement important de la forme du spectre.

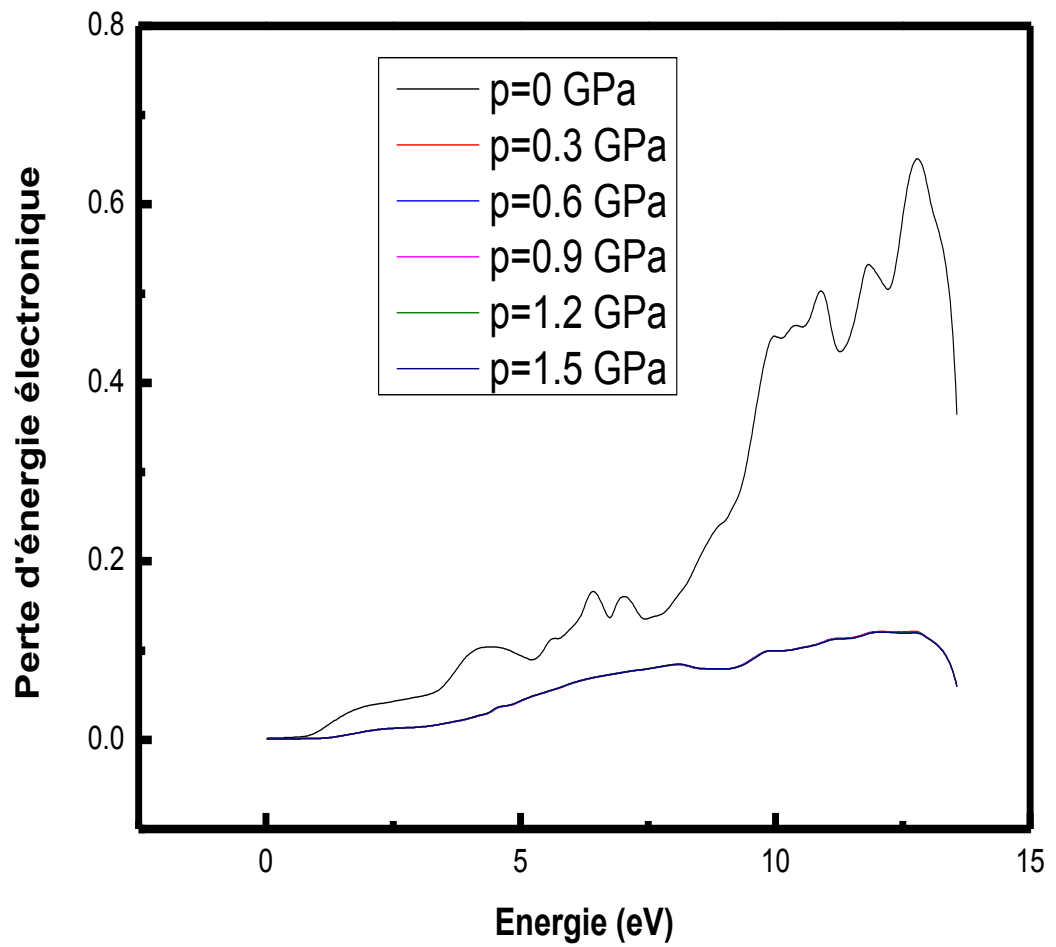


figure III-7: fonction de perte d'énergie des électrons du composé semi-conducteur CdS en phase zinc-blende a une pression zero et sous différentes pressions.

Conclusion générale :

Le Sulfure de Cadmium CdS est un composés semi - conducteurs de la famille des (III-VI) avec un gap électronique direct, ils est suscité beaucoup d'intérêts en vertu de ses applications dans le domaine de l'optoélectronique et du photovoltaïque.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, et optiques de ce composé. L'effet de la pression sur les propriétés déjà citées a également été étudié.

Notre objectif était de présenter une étude théorique sur ce matériau qui peut coexister dans les deux phases Zinc-blende et würtzite ainsi dans la phase rocksalt en utilisant le code wien2k basé sur l'approximations GGA.

Les résultats du paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B_0 sont en bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux.

Sous l'effet de la pression, notre composés se transforme à la phase rocksalt de type NaCl , Une autre transition de phase est obtenue de la structure de type NaCl à la structure de type CdS-III orthorhombique .

Des résultats forts intéressants sont obtenus à partir d'un modèle de la fonction diélectrique, qui met en jeu l'indice de réfraction, le spectre de réflectivité , le coefficient d'absorption optique et la la fonction de perte d'énergie des électrons du semi-conducteur CdS .

Pour la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ les parties optiques réelles et imaginaires du Composé CdS dans la phase zinc-blende à pression nulle et sous différente pression allant jusqu'a 1.5 GPa, présentent des courbes qui se caractérisent par des raies dominantes qui correspondent aux transitions électroniques entres les bandes. La pression appliquée de 1.5 GPa semble augmenter le maximum du pic principal sans affecter la forme de ce dernier. L'augmentation du pic peut s'expliquer par les transitions inter-bandes qui varient sous l'effet de la pression.

La forme générale de la partie réelle est celle attendue pour un oscillateur harmonique qui possède une fréquence de résonance autour de 7 eV. La pression appliquée déplace légèrement la fréquence de résonance vers des fréquences plus grandes.

Les spectres d'indice de réfraction calculés pour le composé semi-conducteur CdS a la phase zinc-blende a une pression nulle et sous différente pressions représentent un ensemble de pics

qui proviennent des transitions excitoniques. La pression appliquée de 1.5 GPa déplace ce pic vers le haut, indiquant que les transitions 2D exciton dans le zinc-blende CdS sont affectées par la pression. nos résultats prédisent une valeur d'environ 2.50 pour l'indice de réfraction statique. Cette valeur devrait augmenter jusqu'à environ 3.1 lorsque la pression de 1.5 GPa est appliquée.

Nous avons également étudié l'effet de pression sur le spectre de réflectivité , le coefficient d'absorption optique et sur la fonction de perte d'énergie des électrons , dont les résultats trouvés résultats concordent mieux avec les autres résultats théoriques disponibles. Notons que là où les données expérimentales font défaut, nos résultats peuvent servir comme références.

Référence :

- [1] G. Roosen, « Matériaux semiconducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique », Ed. Hermes Science (2003).
- [2] M. Lomascolo, GH. Li, K. Syassen , R.Cingolani ,I. Suemune , Phys Rev B, Vol 50, p14635, (1994).
- [3] C. G. Van de Walle, "Wide-Band-Gap Semiconductors," North Holland, Amsterdam, (1993).
- [4] Markus MULLER, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble1 (2000).
- [5] V. Chernyak and S. Mukamel, J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 13, No. 6 (1996).
- [6] P.Baranki, V.Klotchkov, I.Potykevitch, « Electronique des semi-conducteurs». 2ème partie, Edition de Moscou (1978).
- [7] H. M. KHALLAF, "Chemical bath deposition of group ii-vi semiconductor thin films for solar cells applications", Doctoral thesis, University of Central Florida, USA, P. 14-57 (2009).
- [8] S. ADACHI, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley & Sons Ltd, Chichester- England, P. 6-20 (2005).
- [9] Andre, R., Deshayes, C., Cibert, J., Le Si Dang, Tatarenko, S. and Samina dayer, K., Phys. Rev. B42, 11392 (1990).
- [10] P.Maheswaranathan, R.J.Sladek and U.Debska, Phys. Rev B 31, p. 7910, (1985).
- [11] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod ,Paris (1998).
- [12] S. Boucenna, memoire de Magister ,Université Farhat Abbas-Setif(2010).
- [13] An-Najah National university faculty of graduate studies CdS thin film photoelectrochemical electrodes,sahar mustafa Asad kurdruj 2011.
- [14] Thèse de magister harieche Barkahoum « étude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO₂ université Constantine 2006.
- [15] C. Kittel, physique de l'état solide, édition Dunod ,Paris (1998).

- [16] J. Pierre Colinge ,F.Van de Wiele ,physique des dispositifs semiconducteurs ,De Boeck. wesmael , Département De Boeck Université Paris ,Bruxelles (1996).
- [17] H. Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, édition Dunod .Paris (2009).
- [18] Andre, R., Deshayes, C., Cibert, J., Le Si Dang, Tatarenko, S. and Saminadayar, K., Phys. Rev. B42, 11392 (1990).
- [19] R. Weil, R. Nkum, E. Muranevich, and L. Benguigui, Phys. Rev. Lett.vol. 62, p 2744,(1989) .
- [20] S. Adachi, properties of group IV, II V and II VI semi conducteur, wiley series materials for electronic and optoelectronic applications, John Wiley and Sons LTD, 2005.
- [21] C. Shouxin, Journal of alloys and compounds 484, 2009, 597.
- [22] I. Hernandez . Calderon, Optical properties and electronic structure of wide band gap II – VI semiconductor materials and their applications, Taylor and Francis New York, 17- 113 (2002)
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. P 136,864(1964).
- [24] M . Born, J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.87,457 (1927)
- [25] M . Etude de premier-principes de propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs ALX(X=P , AS et Sb).
- [26] M. Etude de premier-principe de propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs ALX(X=P , AS et Sb). Raghdi Amina .P6. 2014.
- [27] M .Etude des propriétés fondamentales des matériaux chalcopyrites. Application à la conversion photovoltaïque.P6.2017
- [28] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [29] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930) ; ibid 62,795(1930).
- [30] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).]
- [31] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.vol. 23,1927,P542-548 .

- [32] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23, 542 (1927).
- [33] E. Fermi, *Z. Phys. Rev.* 53, (1951).
- [34] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 1133 (1965.)
- [35] J. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [36] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145, 561 (1966).
- [37] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927).
- [38] M.V. Karpets, Y.V. Milman, O.M. Barabash, et al., *Intermetallics* 11 241 (2003).
- [39] E.P. George, J.A. Horton, W.D. Porter, et al., *J. Mater. Res.* 5 1639 (1990).
- [40] M. Yamaguchi and H. Inui, in *Intermetallic Compounds, Al₃Ti and its L12 variations*, edited by J. Westbrook and R. Fleischer (John Wiley & Sons, New York, 1994), pp.147–172.
- [41] H. Okamoto, *Desk handbook phase diagrams for binary alloys*. Materials Park: ASM International; 2000 p. 46.
- [42] A. Loiseau, G. Van Tendeloo, R. Portier, and F. Ducastelle, *J. Phys. (Paris)* 46, 595 (1985).
- [43] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [43] Djellali Cherrad. Thèse de doctorat. (Université Ferhat Abbas de Sétif). (2012).
- [44] R. M. Driezler and J. da Proincia, *density fonctionnal Methods in Physic* (1985), (plenum, New York).
- [45] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, Lett 50, (1983) P 697.
- [46] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, (1992), 6671.
- [47] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [48] O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 6388.
- [49] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [50] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, (1991) 6388.

- [51] D. J. Singh, Phys .Rev. B44 , (1991) 6388.
- [52] D. J. Singh, Phys .Rev. B45 , (1991) 6388.
- [53] D. J. Singh, Phys .Rev. B46 , (1991) 6388.
- [54] X-G. Wang, W. Weiss, Sh. K.Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [55] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, (1980), 1200.
- [56] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, (1981) 5048.
- [57] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, (1980) 566.
- [58] B. Wen, R.V.N. Melnik, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 3.
- [59] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F.E.H. Hassan, Computational Materials Science,
- [60] J. Tan, Y. Li, G. Ji, Acta Physica Polonica A, 120 (2011) 501-506.
- [61] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Letters, 77 (1996) 3865-3868.
- [62] P.Baranski, V.Klotehkov, I.Potykeritch, « électronique des semi-conducteurs », Ed. Mir Moscow , (1978).
- [63] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria,(2001). ISBN3-9501031-12).
- [64] F. D. Murnaghan, Proc . Natl . Acad. Sci. USA 30,5390 (1944).
- [65] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, J. Luminesc. 135 (2013) 243.
- [66] M. A. Khan, N. Bouarissa, Optik 124 (2013) 5095.
- [67] S. Ozaki, S. Adachi, J. Appl. Phys. 75 (1994) 7470.
- [68] K. I. Suzuki, S. Adachi, J. Appl. Phys. 83 (1998) 1018.
- [69] N. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, In.

Résumé:

Le Sulfure de Cadmium CdS est un composés semi - conducteurs de la famille des (II-VI) avec un gap électronique direct, ils est suscité beaucoup d'intérêts en vertu de ses applications dans le domaine de l'optoélectronique et du photovoltaïque. Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, et optiques de ce composé. L'effet de la pression sur les propriétés déjà citées a également été étudié. Notre objectif était de présenter une étude théorique sur ce matériau qui peut coexister dans les deux phases Zinc-blende et würtzite ainsi dans la phase rocksalt en utilisant le code wien2k basé sur l'approximations GGA. Des résultats forts intéressants sont obtenus à partir d'un modèle de la fonction diélectrique, qui met en jeu l'indice de réfraction, le spectre de réflectivité, le coefficient d'absorption optique et la la fonction de perte d'énergie des électrons du semi-conducteur CdS. Nous avons également étudié l'effet de pression sur le spectre de réflectivité, le coefficient d'absorption optique et sur la fonction de perte d'énergie des électrons, dont les résultats trouvés résultats concordent mieux avec les autres résultats théoriques disponibles. Notons que là où les données expérimentales font défaut, nos résultats peuvent servir comme références.

Abstract:

Cadmium Sulfide CdS is a semiconductor compound of the (II-VI) family with a direct electronic gap, it is aroused a lot of interest by virtue of its applications in the field of optoelectronics and photovoltaics. In this work, we studied the structural, electronic, and optical properties of this compound. The effect of pressure on properties already mentioned has also been studied. Our objective was to present a theoretical study on this material which can coexist in the two phases Zinc-blende and würtzite as well in the rocksalt phase by using the code wien2k based on the GGA approximations. Interesting results are obtained from a model of the dielectric function, which involves the refractive index, the reflectivity spectrum, the optical absorption coefficient and the electron energy loss function. semiconductor CdS. We have also studied the pressure effect on the reflectivity spectrum, the optical absorption coefficient and the energy loss function of electrons, whose results found results agree better with the other theoretical results available. where experimental data are lacking, our results can serve as reference.

المخلص:

كبريتيد الكاديوم CdS عبارة عن مركب شبه موصل من عائلة (II-VI) مع وجود فجوة إلكترونية مباشرة، وقد أثار الكثير من الاهتمام بحكم تطبيقاته في مجال الإلكترونيات الضوئية. في هذا العمل، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والضوئية لهذا المركب. كما تم دراسة تأثير الضغط على الخصائص التي سبق ذكرها. كان هدفنا تقديم دراسة نظرية حول هذه المادة التي يمكن أن تتعايش في مرحلتين، الزنك بليندي والورتزيت وكذلك في مرحلة الصخور باستخدام الكود wien2k استناداً إلى تقديرات GGA. يتم الحصول على نتائج مثيرة للاهتمام من نموذج وظيفة العزل الكهربائي، والذي يتضمن معامل الانكسار، وطيف الانعكاس، ومعامل الامتصاص البصري، ووظيفة فقد الطاقة الإلكترونية. أشباه الموصلات الأقراص المدمجة.

درسنا أيضاً تأثير الضغط على طيف الانعكاسية ومعامل الامتصاص البصري ووظيفة فقدان الطاقة للإلكترونات التي وجدت نتائجها تتفق بشكل أفضل مع النتائج النظرية الأخرى المتاحة. لاحظ أنه في حالة عدم وجود بيانات تجريبية، قد تظهر نتائجنا بمثابة مراجع.