

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider de Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie

Département des Sciences de la Matières

N° d'ordre :.....

Série :.....



THÈSE

Présentée par

BENYETTOU Samia

Pour obtenir le Diplôme de **Doctorat en Sciences Physique**

Option: **Physique des matériaux**

***Calcul de premier principe de quelques propriétés
physiques de quelques alliages semi-conducteurs***

Soutenue le : 04/12/2016

Devant le Jury composé de :

LAKEL Said	Prof. Université de Biskra	Président
SAIB Salima	Prof. Université de M'sila	Directrice de thèse
MERADJI Hocine	Prof. Université de Annaba	Examinateur
IBRIR Miloud	MCA. Université de M'sila	Examinateur
MEFTAH Amjad	Prof. Université de Biskra	Examinatrice
BOUARISSA Nadir	Prof. Université de M'sila	Invité

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers ma directrice de thèse, le professeur Saib Salima, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur les « à-côtés », scientifiques et humains. La rigueur qui a guidé son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger et discuter les projets de publications, et surtout, ce manuscrit de thèse ont été vraiment appréciés.

Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.

*Je remercie vivement le Prof **LAKEL Said** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.*

*Merci aux Profs **MERADJI Hocine, IBRIR Miloud, MEFTAH Amjad** d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche. Je remercie aussi prof. **BOUARISSA Nadir** qui a accepté mon invitation et nous a honoré par sa présence.*

Mes remerciements s'adressent également à tous les collègues du département de physique de l'université de M'sila.

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin.

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes parents

À Mon mari

À mes enfants

À mes frères et mes sœurs

À mes amies

Benyettou Samia

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	01
Références Bibliographiques	04

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité et des pseudo-potentiels

I. Introduction	05
I.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	05
I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	06
I.1.2. L'approximation Hartree-Fock	07
I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	08
I.2.1. Les théorèmes de Hohenberg –Kohn	12
a) Le premier théorème	12
b) Le deuxième théorème (principe variationnel).....	12
I.2.2. Approche de Kohn-Sham	12
I.3. Potentiel d'échange et corrélation : LDA et GGA	14
I.3.1. Approximation de la densité locale LDA	14
I.3.2. Approximation du gradient généralisé GGA	15
I.4. Méthode de pseudo-potentiel	16
I.4.1. Construction d'un pseudo-potentiel	16
I.4.2. Description schématique de la construction du pseudo-potentiel	17
I.4.3. Théorème de Bloch	18
I.4.4. Une base d'onde plane	19
I.4.5. Le pseudo-potentiel... ..	20
I.4.6. Pseudo-potentiel à norme conservée	21

I.4.7. Quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conservée	22
I.4.7.1. Pseudo-potentiel de Troulier-Martins	22
I.4.7.2. Pseudo-potentiel de Hartwigzen-Geodcker Hutter	24
I.5. Intégration sur la zone de Brillouin et points spéciaux.....	24
Références Bibliographiques.....	26

Chapitre II

Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) et théorie des alliages semi-conducteurs

II.1. Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)	28
II.1.1. Fusion entre la DFT et la théorie des perturbations	30
II.1.2. Perturbations disproportionnées	31
II.1.3. Les perturbations appliquées aux phonons	33
II.1.4. La perturbation de champ électrique	35
II.1.5. Implantation de la DFPT dans le code ABINIT	37
II.1.5.1. La description des variables inputs de L'ABINIT	39
II.1.5.2. Le calcul des secondes dérivées des DDB (Dérivatives Data Base).....	40
II.1.5.3. Le calcul des quantités dérivées	41
II.1.6. Les Phonons	42
II.1.6.1. Approximation harmonique	43
II.1.6.2. Approximation adiabatique	43
II.1.6.3. Equation de mouvement des noyaux	44
II.2. Théorie des alliages semi-conducteurs.....	46
II.2.1. Classification des alliages semi-conducteurs	46

II.2.2. Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs.....	47
II.2.2.1. L'approximation du cristal virtuel (VCA)	48
II.2.2.2. Supercellule	49
Références Bibliographiques.....	50

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Propriétés structurales de l'alliage ternaire CdSe_xTe_{1-x}.....	52
III.1.1. Introduction.....	52
III.1.2. Détails et techniques de travail.	53
III.1.3. Calcul des propriétés structurales de l'alliage ternaire CdSe _x Te _{1-x}	55
III.1.3.1. Phase zinc blende	60
III.1.3.2. Phase wurtzite	62
III.2. Propriétés électroniques de l'alliage ternaire CdSe_xTe_{1-x}.....	65
III.2.1. Introduction	65
III.2.2. La structure de bande de l'alliage CdSe _x Te _{1-x} dans les deux phases zinc blende et wurtzite.....	65
III.2.3. Gap d'énergie.....	68
III.2.3.1. Phase zinc blende.....	68
III.2.3.2. Phase wurtzite	72
III.3. Propriétés élastiques et piézoélectriques et mécaniques de l'alliage ternaire CdSe_xTe_{1-x}.....	74
III.3.1. Propriétés élastiques.....	74
III.3.1.1. Introduction:	74

III.3.1.2. Calcul des propriétés élastiques de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$	75
III.3.1.2.1. Dans la phase zinc blende	75
III.3.1.2.2. Dans la phase wurtzite.....	78
III.3.2. Propriétés piézoélectriques.....	81
III.3.2.1. Calcul des propriétés piézoélectriques de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$	81
III.3.2.1.1. Dans la phase zinc blende.....	81
III.3.2.1.2. Dans la phase wurtzite.....	83
III.3.3. Propriétés mécaniques.....	84
III.3.3.1. Calcul des propriétés mécaniques de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$	84
III.4. Propriétés dynamiques de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$.....	95
III.4.1. Propriétés diélectriques de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$	95
III.4.2. Propriétés vibrationnelles de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$	98
III.4.2.1. Fréquences de vibration et les courbes de dispersion.....	98
Références Bibliographiques.....	102
<i>Conclusion générale</i>.....	106

Liste des tableaux

Chapitre III : Résultats et discussions

1. **Tableau : III.1.** Le paramètre de maille a_0 , le facteur de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 58
2. **Tableau : III.2.** Le paramètre de maille a_0 , le facteur de compressibilité B_0 , sa dérivée B_0' , le paramètre structural c/a et le paramètre interne u pour la structure wurtzite de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 60
3. **Tableau : III.3.** Gaps énergétiques de l'alliage ternaires $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase zinc blende69
4. **Tableau : III.4.** Paramètre de bowing optique de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite70
5. **Tableau : III.5.** Gaps énergétiques de l'alliage ternaires $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase wurtzite73
6. **Tableau : III.6.** Les constantes élastiques et facteur d'anisotropie A pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 76
7. **Tableau : III.7.** Les constantes élastiques et anisotropie de compressibilité linéaire pour la structure wurtzite de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 79
8. **Tableau : III.8.** Les constantes piézoélectriques pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 81
9. **Tableau : III.9.** Les constantes piézoélectriques pour la structure wurtzite de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 83
10. **Tableau : III.10.** Le facteur de compressibilité B_0 , module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν , les constantes de lames (λ et μ) et le rapport B/G pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 86
11. **Tableau : III.11.** Le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de poisson ν , les constantes de lames (λ et μ) et le rapport B/G pour la structure wurtzite de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 87
12. **Tableau : III.12.** Vitesse des ondes élastiques V_s , V_p , V_m et la température de Debye θ_D calculés à partir des modules élastiques pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ 91

- 13. Tableau : III.13.** Vitesse des ondes élastiques V_s , V_p , V_m et la température de Debye θ_D calculés à partir des modules élastiques pour la structure wurtzite de l' alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$ **93**
- 14. Tableau : III.14.** La constante diélectrique, la charge effective de Born et les fréquences du centre de la zone en unité cm^{-1} pour la structure zinc blende de l' alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$**96**

Liste des figures

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des pseudo-potentiels

1. **Figure : I.1.** Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.....11
2. **Figure : I.2.** Différents type des pseudo-potentiels.....17
3. **Figure : I.3.** Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel **20**

Chapitre II : Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) et théorie des alliages semi-conducteurs

4. **Figure : II.1.** La maille élémentaire cubique pour l'alliage $A_xB_{1-x}C$ pour les concentrations $x= 0/100, 25, 50$ et 75% 49

Chapitre III : Résultats et discussions

5. **Figure : III.1.** Les structures cristallines des semi-conducteurs II-VI /**(a)**Structure cubique (type zinc blende), **(b)** Structure hexagonale (type wurtzite)55
6. **Figure : III.2.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase zinc blende pour $x=0,0.5$ et $x=1$56
7. **Figure : III.3.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase wurtzite pour $x=0,0.5$ et $x=1$57
8. **Figure : III.4.** La dépendance de paramètre de maille a_0 en x de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite.....59
9. **Figure : III.5.** La dépendance de facteur de compressibilité en x de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite.....59
10. **Figure : III.6.** La dépendance de paramètre de maille c_0 en x de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase wurtzite.....64
11. **Figure : III.7.** La dépendance de paramètre interne u en x de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase wurtzite.....64
12. **Figure : III.8.** Structures de bandes de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase zinc blende pour $x= 0, 0.5, 1$ 66
13. **Figure : III.9.** Structures de bandes de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase wurtzite pour $x=0, 0.5, 1$ 67

14. Figure : III.10. Variation de gap énergétique de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase zinc blende	71
15. Figure : III.11. Variation de gap énergétique de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase wurtzite.....	71
16. Figure : III.12. Variation de constantes élastiques (C_{ij}) de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase zinc blende.....	80
17. Figure : III.13. Variation de constantes élastiques (C_{ij}) de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase wurtzite.....	80
18. Figure : III.14. Variation de constantes piézoélectrique e_{ij} de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase zinc blende.....	82
19. Figure : III.15. Variation de constantes piézoélectrique e_{ij} de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase wurtzite.....	82
20. Figure : III.16. Variation de module de Young E de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans les deux phases zinc blende et wurtzite.....	88
21. Figure : III.17. Variation de coefficient de poisson ν de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans les deux phases zinc blende et wurtzite.....	88
22. Figure : III.18. Variation de la température de Debye θ_D de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans les deux phases zinc blende et wurtzite.....	92
23. Figure : III.19. Variation de vitesse des ondes élastiques V_s , V_p et V_m de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase zinc blende.....	94
24. Figure : III.20. Variation de vitesse des ondes élastiques V_s , V_p et V_m de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase wurtzite	94
25. Figure : III.21. Variation de la constante diélectrique ϵ_∞ de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende.....	97
26. Figure : III.22. Variation de la charge effective de Born Z^* de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende	97
27. Figure : III.23. Courbes de dispersion de phonon dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure zinc blende (a) pour CdTe, (b) pour $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (c) pour CdSe.....	100
28. Figure : III.24. Variation des fréquences des modes optiques (TO) et (LO) au point Γ de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende.....	101

Introduction générale

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semiconducteursetc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Les composés semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux très utiles pour les dispositifs optoélectroniques de haute performance tels que les diodes organiques électroluminescentes et les diodes laser opérant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. En outre, l'ionicté élevée de ces composés les rendent de bons candidats pour le couplage électro-optiques et électromécanique élevé [2,3].

Le tellurure de cadmium (CdTe) et séléniure de cadmium (CdSe) sont parmi les matériaux semi-conducteurs du groupe II-VI importants en raison de leurs vastes potentiels d'applications dans différents dispositifs optoélectroniques spécifiquement les diodes laser émettant de la lumière visible et dans la région bleue du spectre. Ils sont largement utilisés aussi pour leurs grandes efficacités dans les cellules photovoltaïques [2,3].

Le grand intérêt dans les alliages semi-conducteurs $CdSe_xTe_{1-x}$ ternaires est principalement motivé par leurs applications prometteuses dans les dispositifs photovoltaïques ou photo électrochimiques [4,5] et le domaine spectral rouge et infrarouge proche [6]. Les matières semi-conductrices sont également utilisées pour la décomposition photo-assistée de l'eau [4,5]. Elles ont de nombreux avantages, principalement le coefficient d'absorption élevé, la bande interdite optimale et la stabilité chimique [7] qui les rendent attrayantes pour ce type de dispositifs.

Par rapport aux autres nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux (SNCs), CdSe et CdTe, SNCs sont les plus attractifs pour les applications en raison de leurs étendu absorptions et émissions dans le rang d'ondes longues [8]. Le CdTe et le CdSe tous deux montrent les structures wurtzite hexagonale et les structures de zinc-blende cubique. Le CdTe se distingue nettement du CdSe et du CdS ; par conséquent, on devrait s'attendre à ce que le comportement de $CdSe_xTe_{1-x}$ diffère de celui d'un système Cd-S-Se. Ainsi, la structure cristalline plus caractéristique du CdTe dans des conditions classiques est cubique, tandis que le réseau le plus stable pour les CdS et le CdSe est dans la structure wurtzite hexagonale [9]. En ce qui concerne les alliages ternaires $CdSe_xTe_{1-x}$ d'intérêt, Uthanna et Reddy [10], Mangalhari et coll. [11] et Islam et coll. [12] ont observé la présence de seulement une phase cubique dans la gamme de l'ensemble des compositions.

Néanmoins, d'autres études [13,14] ont révélé que le $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ cristallise dans la structure cubique ou la structure hexagonale.

La connaissance des propriétés physiques du matériau technologiquement est importante, le $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ est d'un grand intérêt dans l'évaluation efficace de la qualité des échantillons donnés et dans la conception et la fabrication de dispositifs optoélectroniques. À cet égard, certaines recherches expérimentales et théoriques ont été signalées pour le système de matériaux objet de notre étude [4,5,7,10,15]. Cependant, de nombreuses propriétés fondamentales de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ restent à être déterminées avec précision.

De nos jours, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux.

Les méthodes Ab-initio ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. Parmi ces méthodes qui ont grandement fait avancer la physique de solide, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), qui a valu le prix de Nobel à W. Kohn en 1998. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. Elle s'impose aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant, utilisé dans presque tous les domaines de la physique (physique de la matière condensée, des liquides, des plasmas, l'étude des surfaces et des nanostructures, etc.), dans la biologie, la chimie, etc. Cette utilisation intensive de la DFT est allée de pair ces dernières années avec la construction de machines massivement parallèles. Pour se fixer les idées, on est aujourd'hui capable de traiter, avec des stations de calcul, des milliers d'atomes, en utilisant des codes performants sur ces machines [16].

Dans le présent travail, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) sous le rapprochement de cristal virtuel (VCA) afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques (la constante de réseau d'équilibre, le module compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression, et les différents gaps énergétiques et leurs dépendance à la composition (x) de Se). Ainsi, nous avons utilisé la Théorie des Perturbations de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour étudier les propriétés élastiques, dynamiques et vibrationnelles de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ pour différentes concentrations allant de $x=0$ (CdTe) à $x=1$ (CdSe) dans les deux structures zinc blende et wurtzite.

Le travail présenté dans cette thèse est organisé comme suit : une introduction générale sur les matériaux à étudier, suivie d'un premier chapitre où nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul ab- initio, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT) pour l'étude des propriétés dynamiques sera rappelée et théorie des alliages semi-conducteurs.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de nos calculs des différentes propriétés pour l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod (2001).
- [2] C. G. Van de Walle (Ed.), Wide band-gap semiconductors, Physica. B 185 (1993) 118.
- [3] S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, (2007).
- [4] Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, D. Pottier, J. Electroanal. Chem. 269 (1989) 399.
- [5] N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, M. D. Kannan, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 86.
- [6] R. E. Bailey, J. B. Strausburg, S. Nie, J. Nanosci. Nanotechnol. 4 (2004) 569.
- [7] M. Sharma, S. Kumar, L. M. Sharma, T. P. Sharma, M. Husain, Current Appl. Phys. 4 (2004) 419.
- [8] Y. Li, H. Zhong, R. Li, Y. Zhou, C. Yang, Y. Li, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 1705.
- [9] I. V. Bodnar, V. S. Gurin, A. P. Molochko, N. P. Solovei, P.V. Prokoshin, K. V. Yumashev, Semiconductors 36 (2002) 298.
- [10] S. Uthanna, P. J. Reddy, Solid State Commun. 45 (1983) 979.
- [11] J. P. Mangalhara, R. Thangarai, O. P. Agnihotri, Sol. Energy Mater. 19 (1989) 157.
- [12] R. Islam, H. D. Banerjee, D. R. Rao, Thin Solid Films, 226 (1995) 215.
- [13] J. Steininger, A. Strauss, J. Cryst. Growth, 13-14 (1972) 657.
- [14] P. J. Sebastain, V. Sivaramakrishnan, J. Cryst. Growth, 237-239 (part.2) (2002) 1550.
- [15] N. Tit, I. M. Obaidat, H. Alawadhi, J. Phys. Condens. Matter. 21 (2009) 075802.
- [16] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab- initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986).

Chapitre I

*Théorie de la fonctionnelle de
la densité (DFT) et des pseudo-
potentiels*

I. 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 œuvre 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.1. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

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'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et charge e , et N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N et de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [2] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac) :

$$(H - E)\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} - E)\Psi = 0 \dots \dots \dots (I.1)$$

Où $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$; est l'énergie cinétique des électrons

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N}$; est l'énergie cinétique des noyaux

d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

I.1.2. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [3] :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots (I.5)$$

En remplaçant l'hamiltonien H_e par son expression, la relation (I.5) devient :

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots (I.6)$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existant pas entre les électrons ($U_{ij} = 0$), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (I.6) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \dots \dots \dots (I.7)$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \dots \dots \dots (I.8)$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots, r_N) = \prod_i^n \Psi_i(r_i) \dots \dots \dots (I.9)$$

$$E_e = \sum_i^n E_i \dots \dots \dots (I.10)$$

I.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [4,5].

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F(\rho(r)) \dots \dots \dots (I.11)$$

$\rho(r)$ est la densité électronique, $F(\rho(r))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant près entre $V_{ext}(r)$ et $\rho(r)$. $F(\rho(r))$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyau-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $F(\rho(r))$

Avec

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \dots \dots \dots (I. 12)$$

Comme on ne connaît pas l'expression de T et V_{ee} pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = Ts[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - Ts[\rho(r)]) \dots \dots \dots (I. 13)$$

Ts : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitalaire.

$$Ts[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \dots \dots \dots (I. 14)$$

f_i : Nombre d'occupations des orbitales, d'où $\rho(r) = \sum_i f_i \int |\phi_i|^2$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \dots \dots \dots (I. 15)$$

E_H : Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr \dots \dots \dots (I. 16)$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = Ts[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots \dots \dots (I. 17)$$

Où

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - [E_H[\rho(r)]]\} + (T[\rho(r)] - Ts[\rho(r)])$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans Ts et E_H , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et para-métrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \dots \dots \dots (I. 18)$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

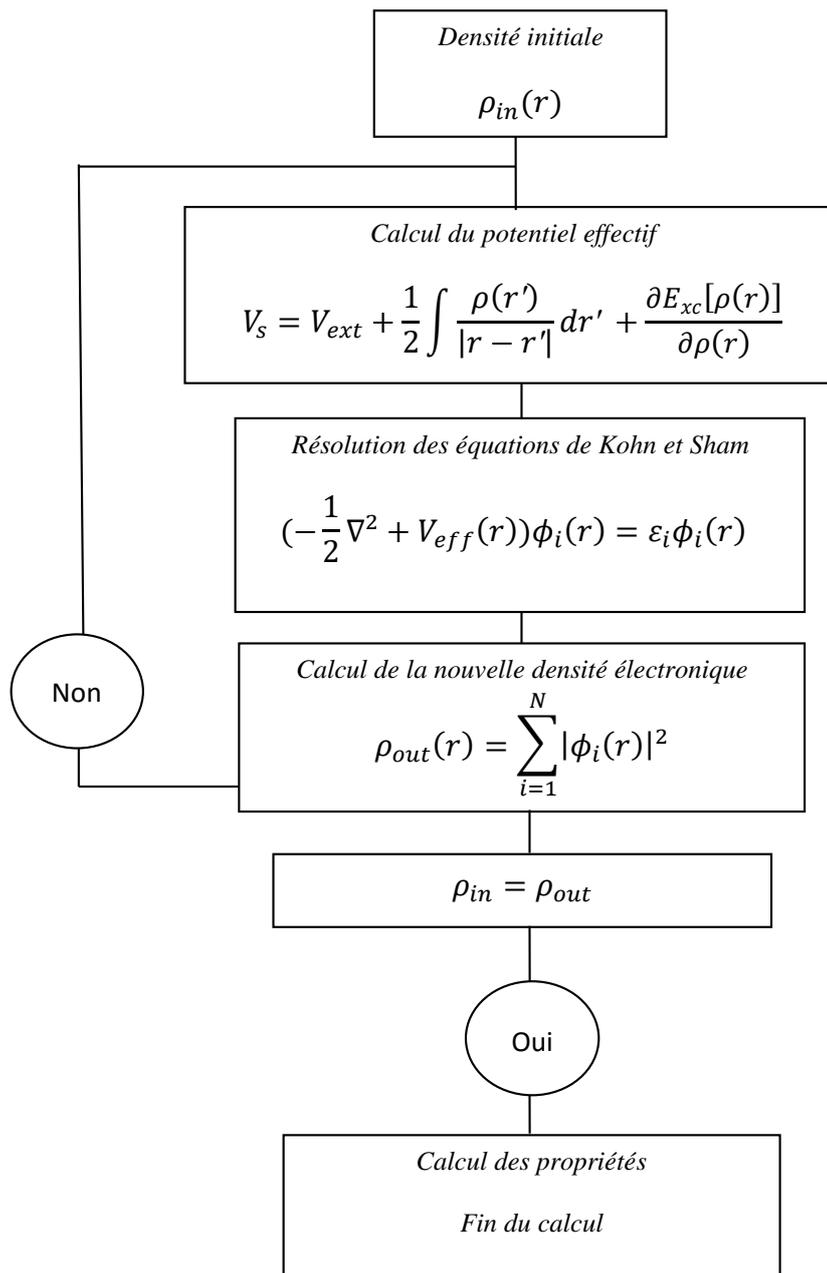


Figure I.1 : Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT

I.2.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

a) Le premier théorème

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [4].

b) Le deuxième théorème (principe variationnel)

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$.

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante[4] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \dots \dots \dots (I. 20)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

I.2.2. Approche de Kohn-Sham

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (I.20) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [5]:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \dots \dots \dots (I. 21)$$

Où

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R|} dr \quad \text{est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale $T_0[\rho]$ de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^{KS}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(r) dr \dots \dots \dots (I. 22)$$

Où ϕ_i^{KS} sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}|^2 \dots \dots \dots (I. 23)$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental $\Delta T = T_{réel} - T_0$ est petit devant $T_{réel}$.

Le dernier terme de l'équation (I.21) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

- la différence, ΔT , entre l'énergie cinétique du système, $T_{réel}$, et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{KS} \phi_i^{KS} = E_i \phi_i^{KS}(r) \dots \dots \dots (I. 24)$$

$$(T + V_{ee} + E_{xc} + V_{ext}) \phi_i^{KS}(r) = E_i \phi_i^{KS}(r) \dots \dots \dots (I. 25)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R|} dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = E_i \phi_i^{KS}(r) \dots \dots \dots (I. 26)$$

V_{xc} Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \dots \dots \dots (I. 27)$$

Les fonctionnelles E_{xc} sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie ϵ_{xc} qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \dots \dots \dots (I. 28)$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte E_{xc} l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \dots \dots \dots (I. 29)$$

I.3. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ϵ_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [6].

I.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [7,8].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} n^{5/3} \dots \dots \dots (I.30)$$

Où n constante

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \dots \dots \dots (I.31)$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_s^{LDA}(r) = \int d^3r T_s^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\Pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \dots \dots \dots (I.32)$$

Avec l'approximation $T_s[n] \approx T_s^{LDA}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof [10] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N.

I.4. Méthode de Pseudo-potentiel

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi et alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [10].

I.4.1. Construction d'un pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potentiel totale de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiel des atomes individuels.

-Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel.

-Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel.

-Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p,d, c.-à-d., le pseudo-potentiel dépend du moment angulaire (pseudo-potentiel non-local). Ceci est illustré dans la figure

(I.2)

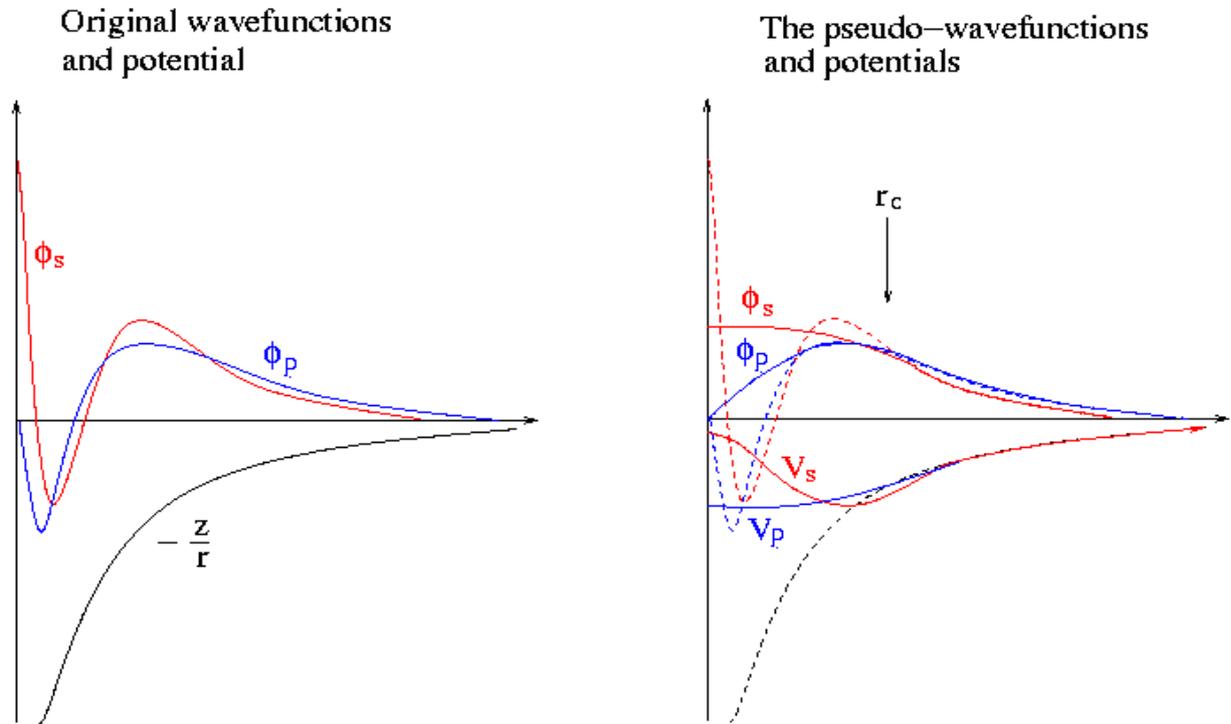


Figure I.2 : Différents type des pseudo-potentiels

De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels ont donc été créées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudo-potentiel sont divisés en deux catégories: les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme[10].

I.4.2. Description Schématique de construction du pseudo-potentiel

-utiliser un DFT programme :

$$\Psi_{min}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \Phi) \text{ Donné}$$

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{ae}(\vec{r}) - \epsilon_{nl} \right] \Psi_{nl}^{ae}(\vec{r}) = 0 \dots\dots\dots (I.35)$$

Même pour $r > r_c$ a trouver

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V_{ps}(\vec{r}) - \epsilon_{nl} \right] \Psi_{nl}^{ps}(\vec{r}) = 0 \dots\dots\dots (I.36)$$

On peut écrire le pseudo-potentiel en deux termes, le premier ne dépend que de r, est dit pseudo-potentiel local, et un deuxième terme, comme suit :

$$V_{ps}(\vec{r}) = V_{ion}^{ps}(\vec{r}) = V_{local}(\vec{r}) + \sum_{lm} \Delta V_l(\vec{r}) |l, m\rangle \langle l, m|$$

On a donc:

$$\Delta V_l(\vec{r}) = V_{ion,l}(\vec{r}) - V_{local}(\vec{r})$$

Où le deuxième terme nous indique la dépendance en moment angulaire l.

I.4.3. Théorème de Bloch

Bloch démontra un important théorème [11] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(\mathbf{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin:

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \dots \dots \dots (I. 37)$$

Avec

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \dots \dots \dots (I. 38)$$

\vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \dots \dots \dots (I. 39)$$

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}) \dots \dots \dots (I. 40)$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points k déterminé par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points k , et seulement un nombre fini d'états, électroniques sont occupés à chaque point k . Les états occupés à chaque point k contribuent dans le calcul de la densité $n(\mathbf{r})$ et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points k un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers ($n(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ et E).

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points k identiques, et par conséquent. Il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace k par une fonction d'onde en un seul point k . Dans ce cas. Le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points k .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux k dans la zone de Brillouin.

Suite à l'insuffisance de points k l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points k .

I.4.4. Une base d'onde plane

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [12]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off énergie" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix d' E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente. Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles, induisent une augmentation importante de l'énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement importants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l'approximation du cœur gelé "Frozen core approximation", et le deuxième peut être limité par l'utilisation de la méthode du pseudo-potentiel.

I.4.5. Le pseudo-potentiel

L'emploi du pseudo-potentiel dans le formalisme de la DFT a prouvé à démontré son efficacité es dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

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 à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques. 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 remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (figure (I.3)). 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 [12].

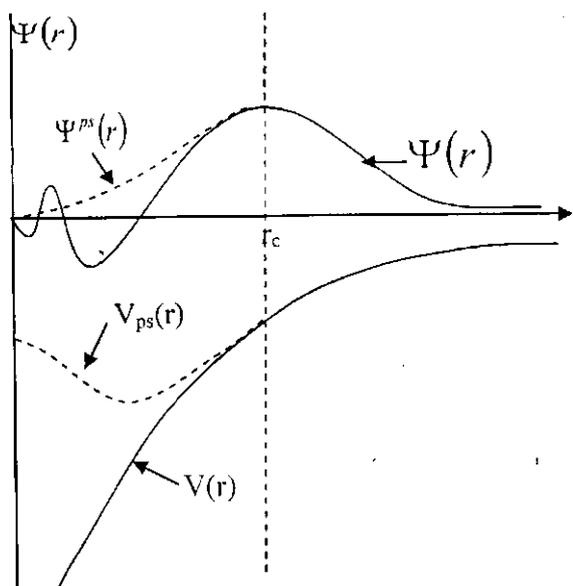


Figure I.3 : Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel (Illustration tirée de la référence [13]).

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 réduit 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 [13]. 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 de corrélation d'échange. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo-potentiel [12]

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 [13]. La figure (I.3) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

I.4.6. Pseudo-potentiel à norme conservée

L'efficacité du pseudo-potentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants:

- ➔ Le pseudo-potentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- ➔ Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- ➔ La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 Hamann, Schluter et Chiang (H-S-C) [14] ont conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudo-potentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de H-S-C exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo-potentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous, les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au-delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région ; pour cette raison ce type de pseudo-potentiel est dit à norme conservée. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo-potentiel de grande qualité.

Avec le concept de conservation de la norme, le pseudo fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudo-potentiel est construit de telle sorte qu'il

soit égale au potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. A l'intérieur de r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques.

I.4.7. Quelques exemples de pseudo-potential à norme conservé

I.4.7.1. Pseudo-potential de Troullier Marttin

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital (l) ont la forme suivante dans la région du cœur [15]:

$$R_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad \dots \dots \dots \quad (I.41)$$

Où

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad \dots \dots \dots \quad (I.42)$$

Les coefficients c_n sont déterminés à partir de :

1. La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur

$$\int_{r < r_c} (R_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (R_l(r))^2 dr \quad \dots \dots \dots \quad (I.43)$$

2. Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c .

$$\frac{d^n R_l^{ps}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_l(r_c)}{dr^n} \quad n = 0, \dots, 4 \quad \dots \dots \dots \quad (I.44)$$

3. Continuité de la fonction d'onde :

$$R_l^{ps}(r_c) = r_c^{l+1} e^{p(r_c)} = R_l(r_c) \quad \dots \dots \dots \quad (I.45)$$

$$p(r_c) = \ln \frac{R_l(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad \dots \dots \dots \quad (I.46)$$

4. Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde :

$$\frac{dR_l^{ps}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{ps}(r) + p'(r) R_l^{ps}(r) \quad \dots \dots \dots \quad (I.47)$$

D'Où

$$p'(r_c) = \frac{dR_l^{ps}(r_c)}{dr} \frac{1}{R_l^{ps}(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \dots \dots \dots (I.48)$$

Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, ce qui revient à écrire :

$$p''(r_c) = 2(V(r_c) - \varepsilon) - 2 \frac{l+1}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \dots \dots \dots (I.49)$$

Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivé de $p(r)$ Par une dérivation directe de l'expression de $p''(r)$:

$$p'''(r_c) = 2V'(r_c) + 2 \frac{l+1}{r_c^2} p'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \dots \dots \dots (I.50)$$

$$p''''(r_c) = 2V''(r_c) - 4 \frac{l+1}{r_c^3} p'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c^2} p''(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \dots \dots \dots (I.51)$$

La condition $V''(0) = 0$ qui se traduit par :

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \dots \dots \dots (I.52)$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\Psi_l^{ps}(r)] \dots \dots \dots (I.53)$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment l est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potentiel écranté:

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{xc}[n^{ps}(r)] \dots \dots \dots (I.54)$$

Où n^{ps} désigne une pseudo-densité électronique à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

I.4.7.2. Pseudo-potentiel de Hartwigzen -Geodcker Hulter

La partie locale de pseudo-potentiel est donnée par [16] :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} erf\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \dots \dots \dots (I. 55)$$

erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.a.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potential est donnée par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m} p_i^l(r) h_i^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \dots \dots \dots (I. 56)$$

Où $Y_{l,m}$ sont harmoniques sphériques, (l) est le moment angulaire, et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont gaussiens de la forme :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} exp\left(-\frac{r^2}{2r_l^2}\right)}{r_l^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \dots \dots \dots (I. 57)$$

Γ représente la fonction Gamma

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de ce pseudo-potential est qu'il ajuste les paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui elles-mêmes construites à partir de ces derniers.

I.5. Intégration sur la zone de Brillouin et points spéciaux

L'évaluation de plusieurs quantités, comme l'énergie, densité, ... implique une intégration sur la zone de Brillouin on a deux simplifications pour cela

1. L'intégrale exacte sur un ensemble de points k de la zone de Brillouin et pour cela il faut introduire un nombre suffisant de points k, surtout dans les régions où l'intégration varie rapidement.
2. La symétrie peut être utilisée pour réduire les calculs.

N'importe quelle fonction, qui est périodique dans l'espace réciproque peut être exprimée par des séries de Fourier

$$g(\vec{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}, \text{ ou } \vec{R}_n \text{ sont les vecteurs du réseau direct.}$$

Des points spéciaux sont choisis pour l'intégration des fonctions périodiques, le premier point le plus spécial est le point de Baldereschi [17], ou l'intégration se réduit à un point. Son choix est basé sur, il y a toujours quelques points, point de la valeur moyenne, ou la valeur de l'intégrale vaut à la valeur calculé à ce point, et en utilisant la symétrie de cristal on peut avoir approximativement ces points, les coordonnées de point de la valeur moyenne pour un système cubique sont trouvées d'avoir les valeurs suivantes, cubique simple $\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, cubique centré $\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2})$, cubique à faces centrés $\frac{2\pi}{a}(0.6223, 0.6223, 1/2)$. Chadi et Cohn [18] ont généralisé cet idée et ont donné des équations pour 'les meilleurs' ensembles de points.

La méthode générale proposée par Monkhorst et Pack [19] et maintenant la plus utilisée puisque elle donne des ensembles uniformes de points déterminés par une formule simple valide quelque soit le cristal, qui est la suivante, pour un système trois dimensions

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i, \text{ Ou } \vec{G}_i \text{ sont les vecteurs de réseau réciproque, } n_i = 1, 2, \dots, N_i$$

La relation précédente permet de sélectionner k points uniformément répartis dans la zone de Brillouin. Ces k sont ensuite divisés en un certain nombre de groupes. Chaque groupe contient un nombre bien déterminé de points k reliés par les opérations de symétrie du groupe ponctuel considéré. Un seul point k_i représentatif est choisi de chaque groupe pour contribuer dans le calcul des valeurs moyennes à travers la zone de Brillouin. On associe à chaque point k_j un facteur de pondération qui traduit le poids avec lequel le groupe qui est représenté par ce point k_j entre dans le calcul, pour plus de détails voir [20].

Références Bibliographiques

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods*, Cambridge University Press, (2004).
- [3] M. Bornet, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik*, Vol. 389 (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) 1133.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [7] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 1017.
- [8] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 6058.
- [9] J. A. Sanjurjo et al, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 4579.
- [10] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* 10 (1995) 7995.
- [11] A. Garcia and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 4215.
- [12] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, *J. Phys, Condens-Matter.* 18 (2006) 3647.
- [13] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, *Physica. B* 252 (1998) 2295.
- [14] The ABINIT. Computer code is a common project of the université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other Contributors. Available online at: <http://www.abinit.org>.
- [15] C. Stamfl, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5521.
- [16] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone et al, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [17] Balderchie, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood, *Phys. Rev.* 184 (1969) 672.
- [18] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 4747.
- [19] H. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5189.
- [20] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri- Constantine, (2006).

Chapitre II

*Théorie des perturbations de la
fonctionnelle de la densité
(DFPT) et théorie des alliages
semi-conducteurs*

II.1. Théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

La DFPT est une méthode bien établie pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux des solides [1,2]. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles et diélectriques des solides.

La théorie vibrationnelle basique date des années trente et les travaux de Born-Huang (1954) sont considérés comme des références dans ce contexte. Ses premières formulations sont principalement concernées avec l'établissement des propriétés générales des matrices dynamiques comme la symétrie et/ou les propriétés analytiques qui ont un lien avec l'étude des propriétés électroniques qu'on détermine. L'étude systématique de cette théorie n'était pas très performante avant les années 70 (De Cicco et Johnson en 1969, Pick, Cohen et Martin en 1970). Les relations entre les propriétés électroniques et les propriétés de la lattice dynamique d'un système sont importantes, non pas comme question principale, mais comme des relations uniquement exploitées dans les calculs des propriétés du réseau dynamique d'un système donné.

Dans le premier chapitre, nous avons vu l'étude du solide périodique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans ce chapitre et cette section nous allons étudier le même système mais en lui appliquant une petite perturbation externe au potentiel qui est caractérisé par le paramètre λ . Ce nouveau problème est décrit par l'équation de Schrödinger suivante [3] :

$$H(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle \quad \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Dans la théorie des perturbations le potentiel externe est donné par :

$$V_{ext}(\lambda) = V_{ext}^{(0)} + \lambda V_{ext}^{(1)} + \lambda^2 V_{ext}^{(2)} + \dots \quad \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

Et la même chose s'applique aux autres quantités physiques (énergie, densité électronique, la fonction d'onde électronique,...) [4] :

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Dans ce contexte, voyons comment peut-on déterminer les dérivées successives de l'énergie totale de notre système, directement relié aux autres quantités qui nous intéressent par la résolution de l'expansion de l'équation (II. 1) pour les différents ordres.

Dans cette section, nous allons voir les principaux résultats de la théorie des perturbations pour un système d'électrons indépendants les uns des autres. Deux approches perturbatrices existent :

L'une utilise les équations de Sternheimer [5], et l'autre est basée sur le principe variationnel. De manière intéressante, nous noterons que le cas de la fonction d'onde l'expansion λ n'est pas unique. En effet on a nous la liberté de définir le facteur de phase de $\varphi(\lambda)$, et on aura :

$$\tilde{\varphi}(\lambda) = e^{if(\lambda)}\varphi(\lambda) \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Cette équation est solution de l'équation (II.1), indépendamment de la fonction réel $f(\lambda)$ est appelée « gauge ».

• L'approche variationnelle

Quand on applique la théorie des perturbations sur une quantité sur laquelle on peut appliquer le principe variationnel, comme c'est le cas pour l'énergie totale, deux théorèmes de perturbation variationnelle peuvent être dérivés :

1. Le principe variationnel peut être appliqué sur chaque ordre de perturbation et sa va nous donné

$$E^{(2n)} = \min_{\varphi^{(n)}} \left\{ \tilde{E}^{(\lambda)} \left[\sum_{i=0}^{n-1} \lambda^i \varphi_0^{(i)} + \lambda^n \varphi^{(n)} \right] \right\}^{(2n)} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Ce théorème établit que la fonction d'onde au premier ordre par exemple peut être dérivée en minimisant l'expression variationnelle de E^2 .

2. A $(2n + 1)$ on aura :

$$E^{(2n+1)} = \left\{ \tilde{E}^{(\lambda)} \left[\sum_{i=0}^n \lambda^i \varphi_0^{(i)} \right] \right\}^{(2n+1)} \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Elle étudie l'énergie à l'ordre supérieur à $(2n + 1)$ qui peut être exprimée par une expression qui requiert une fonction d'onde d'un ordre supérieur à n [4].

On est dans le cas du système de Khon-Sham et donc on va voir le problème déjà discuté des électrons indépendants, la recherche des états fondamentaux peuvent être formulés par la minimisation des expressions variationnelles :

$$E^{(0)} = \min_{\psi_{\alpha}^{(0)}} \left\{ \sum_{\alpha}^{occ} \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \mathbf{H}^{(0)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \right\} \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Sous une contrainte :

$$\langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\beta}^{(0)} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

Et cela quand : $\forall \alpha, \beta \in occ$

L'approche variationnelle de la théorie des perturbations est basée sur l'extension de l'équation précédente. La seconde dérivée de l'énergie et la fonction d'onde de premier ordre peuvent être déterminées par la minimisation de l'expression variationnelle [5].

$$E^{(2)} = \min_{\psi_{\alpha}^{(1)}} \left\{ \sum_{\alpha} \left[\langle \psi_{\alpha}^{(1)} | (\mathbf{H} - \epsilon_{\alpha})^{(0)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \mathbf{H}^{(2)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \mathbf{H}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | \mathbf{H}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle \right] \right\} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

Sous une contrainte :

$$\langle \psi_{\alpha}^{(1)} | \psi_{\beta}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\beta}^{(1)} \rangle = 0 \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

Et cela quand : $\forall \alpha, \beta \in occ$

II.1.1. Fusion entre la DFT et la théorie des perturbations

Dans le premier chapitre, on a présenté les équations de (KS) qui ont été résolues de manière self-consistante et cela dans le but de déterminer la fonction d'onde d'état de (KH). La même démarche est applicable dans l'approche variationnelle de la théorie des perturbations qui peut être appliquée à la DFT et on obtient [5,6,7]:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)}[\psi^{(0)}; \psi^{(1)}] = & \sum_{\alpha}^{occ} [\langle \psi_{\alpha}^{(1)} | H^{(0)} - \epsilon_{\alpha}^{(0)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | v_{ext}^{(2)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | v_{ext}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle \\
 & + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | v_{ext}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(0)} | v_{Hxco}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{\alpha}^{(1)} | v_{Hxco}^{(1)} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle] \\
 & + \frac{1}{2} \iint K_{xc}(r, r') n^{(1)}(r) n'(r') dr dr' \quad \dots\dots\dots (II.11) \\
 & + \frac{1}{2} \iint \frac{n^{(1)}(r) n^{(1)}(r')}{|r - r'|} dr dr' + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{hxe}}{d\lambda^2} \Big|_{n^{(0)}}
 \end{aligned}$$

La fonction d'onde au premier ordre varie sous la contrainte :

$$\langle \psi_{\alpha}^{(1)} | \psi_{\beta}^{(0)} \rangle = 0 \quad \dots\dots\dots (II.12)$$

Et cela quand : $\forall \alpha, \beta \in occ$

II.1.2. Perturbations disproportionnées

La théorie des perturbations possède beaucoup d'avantages pratiques, dont la possibilité de traiter les perturbations disproportionnées qui caractérise le vecteur d'onde q du réseau périodique non perturbé. Dans cette section, nous allons voir et étudier la possibilité cité ultérieurement avec plus de détails.

- **Expansion de l'énergie**

L'opérateur de potentiel périodique est invariant quand on opère une translation de R_a dans l'espace réel :

$$v_{ext}^0(r + R_a, r' + R_a) = v_{ext}^0(r, r') \quad \dots\dots\dots (II.13)$$

L'opérateur du potentiel perturbé, caractérisé par le vecteur q, est donné par :

$$v_{ext,q}^{(1)}(r + R_a, r' + R_a) = e^{iq \cdot R_a} v_{ext}^{(1)}(r, r') \quad \dots\dots\dots (II.14)$$

Quand le vecteur q n'appartient pas à l'espace réciproque, le potentiel perturbé n'est pas hermitien et doit être conjugué avec son conjugué hermitien. Au niveau de la réponse linéaire, il n'y a pas de conséquence quand on utilise séparément le potentiel et son conjugué hermitien, et donc, la réponse de sa somme est simplement la somme des réponses de chaque perturbation séparément. Cependant, nous nous sommes aussi intéressés à l'énergie propre vibrationnelle au second ordre, qui ne nous permet pas d'utiliser un potentiel externe non hermitien.

Ce problème est résolu en considérant un paramètre complexe λ :

$$\begin{aligned}
 v_{ext}(\lambda) = & v_{ext}^{(0)} + (\lambda v_{ext,q}^{(1)} + \lambda^* v_{ext,-q}^{(1)}) \\
 & + (\lambda^2 v_{ext,q,q}^{(2)} + 2\lambda\lambda^* v_{ext,q,-q}^{(2)} + \lambda^{*2} v_{ext,-q,-q}^{(2)}) \dots\dots\dots(II.15)
 \end{aligned}$$

Quand on impose $v_{ext,q,-q}^{(2)}$ est hermitien et est égal à $v_{ext,-q,q}^{(2)}$, alors on pourra faire la même chose avec l'énergie :

$$E(\lambda) = E^{(0)} + (\lambda E_q^{(1)} + \lambda^* E_{-q}^{(1)}) + (\lambda^2 E_{q,q}^{(2)} + 2\lambda\lambda^* E_{q,-q}^{(2)} + \lambda^{*2} E_{-q,-q}^{(2)}) \dots\dots\dots(II.16)$$

En appliquant la translation R_a qui est la somme des translations sur les trois vecteurs primitifs sur la fonction d'onde et la densité au premier ordre, on aura [8]:

$$\psi_{m,k,q}^{(1)}(r + R_a) = e^{i(k+q) \cdot R_a} \psi_{m,k,q}^{(1)}(r) \dots\dots\dots(II.17)$$

et

$$n_q^{(1)}(r + R_a) = e^{iq \cdot R_a} n_q^{(1)}(r) \dots\dots\dots(II.18)$$

En raison de la condition d'invariance de l'énergie totale sous translation de tout le système, qui est le résultat du fait que les vecteurs q et $2q$ n'appartiennent pas à l'espace réciproque, qu'on va avoir :

$$E_q^{(1)} = E_{-q}^{(1)} = E_{q,q}^{(2)} = E_{-q,-q}^{(2)} = 0 \dots\dots\dots(II.19)$$

et on aura :

$$E(\lambda) = E^{(0)} + 2\lambda\lambda^* E_{q,-q}^{(2)} \dots\dots\dots(II.20)$$

En raison de la périodicité des solides, nous avons vu dans le chapitre I que la fonction d'onde possède la forme de *Bloch* et peut être écrite comme des fonctions périodiques qui sont affectées par le facteur de phase. Maintenant, nous allons voir comment l'expression précédente de la seconde dérivée de l'énergie peut être minimisée. Le facteur de phase associé à une perturbation disproportionnée peut être factorisé pour être réintroduit dans le facteur de phase de la fonction de *Bloch*. Et donc le problème final garde la périodicité du système imperturbée.

La définition de la fonction périodique est donnée par :

$$u_{m,k,q}^{(1)}(r) = (N \Omega_0)^{1/2} e^{-i(k+q) \cdot R_a} \psi_{m,k,q}^{(1)}(r) \dots\dots\dots(II.21)$$

$$\bar{n}_q^{-(1)}(\mathbf{r}) = e^{-i(k+q)\cdot R_a} n_q^{(1)}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots(\text{II.22})$$

La seconde dérivée de l'énergie l'équation (II. 38) deviendra :

$$\begin{aligned} E_{el,-q,q}^{(2)}[\mathbf{u}^{(0)}; \mathbf{u}^{(1)}] = & \\ \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int \sum_m^{occ} s \left(\langle \mathbf{u}_{m,k,q}^{(1)} | \mathbf{H}_{k+q,k+q}^{(0)} - \epsilon_{m,k}^{(0)} | \mathbf{u}_{m,k,q}^{(1)} \rangle + \langle \mathbf{u}_{m,k,q}^{(1)} | \mathbf{v}_{ext,k+q,k}^{(1)} | \mathbf{u}_{m,k,q}^{(0)} \rangle \right. & \\ & + \langle \mathbf{u}_{m,k}^{(0)} | \mathbf{v}_{ext,k,k+q}^{(1)} | \mathbf{u}_{m,k,q}^{(1)} \rangle + \langle \mathbf{u}_{m,k,q}^{(1)} | \mathbf{v}_{Hxc0,k+q,k}^{(1)} | \mathbf{u}_{m,k}^{(0)} \rangle \\ & \left. + \langle \mathbf{u}_{m,k}^{(0)} | \mathbf{v}_{Hxc0,k,k+q}^{(1)} | \mathbf{u}_{m,k,q}^{(1)} \rangle + \langle \mathbf{u}_{m,k}^{(0)} | \mathbf{v}_{ext,k,k}^{(2)} | \mathbf{u}_{m,k,q}^{(0)} \rangle \right) \dots\dots\dots(\text{II.23}) \\ & + \frac{1}{2} \iint K_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \bar{n}_q^{-(1)*}(\mathbf{r}) \bar{n}_q^{-(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\bar{n}_q^{-(1)*}(\mathbf{r}) \bar{n}_q^{-(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}}{d\lambda d\lambda^*} \Big|_{n^{(0)}} \end{aligned}$$

La première intégrale se fait sur la (ZB), et les deux autres intégrales sur Ω_0 .

Sous la contrainte :

$$\langle \mathbf{u}_{m,k+q}^{(0)} | \mathbf{u}_{n,k,q}^{(1)} \rangle = 0; \quad \forall m, n \in occ \dots\dots\dots(\text{II.24})$$

Tandis que, le premier ordre dans les densités change et il est donne par :

$$\bar{n}_q^{-(1)*}(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \sum_m^{occ} s \cdot \mathbf{u}_{m,k}^{(0)*}(\mathbf{r}) \mathbf{u}_{m,k+q}^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \dots\dots\dots(\text{II.25})$$

Nous avons maintenant toutes les données nécessaires pour trouver la fonction d'onde au premier ordre, et cela en minimisant l'expression variationnelle de $E^{(2)}$, et cela pour le cas d'un solide périodique et les perturbations des longueurs d'ondes. Maintenant, nous avons les formes les plus explicites de ces équations pour le cas spécifique où la perturbation est associée à un déplacement atomique ou à un champ électrique externe [5].

II.1.3. Les perturbations appliquées aux phonons [9]

Dans cette section, nous allons considérer que les perturbations créées par les déplacements des atomes dans la sublattice κ , le long de l'axe α , multipliées par λ infinitésimale, multipliées par la phase déterminée par la maille élémentaire à laquelle ils appartiennent : la composante a de vecteur de position est changer de $\tau_{k+\alpha} + R_{a,\alpha}$ à $\tau_{k+\alpha} + R_{a,\alpha} + \lambda e^{iq\cdot R_a}$. Des atomes dans d'autres

sublattice ne sont pas déplacés. Dans ce qui suit on va considérer les vecteurs d'ondes q qui ne sont pas nuls.

Pour les déplacements atomiques précédemment décrit, l'opérateur de potentiel externe de premier ordre change est enfin

$$v_{ext,q}^{\tau_k,\alpha}(r,r') = \sum_a e^{iq.Ra} \frac{\partial}{\partial \tau_{k+\alpha}} v_k(r-\tau_k+R_a, r'-\tau_k+R_a) \dots\dots\dots(II.26)$$

Tandis que le changement de second ordre s'écrit :

$$v_{ext,-q,q}^{\tau_k,\alpha\tau_k,\alpha}(r,r') = \sum_a e^{iq.Ra} \frac{\partial^2}{\partial \tau_{k+\alpha}^2} v_k(r-\tau_k+R_a, r'-\tau_k+R_a) \dots\dots\dots(II.27)$$

La première et la seconde dérivée du potentiel, nous permet de décrire l'expression variationnelle associée à l'énergie électronique du second ordre :

$$\begin{aligned} E_{el}^{\tau_k,\alpha\tau_k,\alpha} [u^{(0)}; u^{(1)}] = & \\ \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int \sum_m^{occ} s \left(\langle u_{m,k,q}^{\tau_k,\alpha} | H_{k+q,k+q}^{(0)} - \epsilon_{m,k}^{(0)} | u_{m,k,q}^{\tau_k,\alpha} \rangle + \langle u_{m,k,q}^{\tau_k,\alpha} | v_{ext,k+q,k}^{\tau_k,\alpha} | u_{m,k,q}^{(0)} \rangle \right. & \\ + \langle u_{m,k}^{(0)} | v_{ext,k,k+q}^{\tau_k,\alpha} | u_{m,k,q}^{\tau_k,\alpha} \rangle + \langle u_{m,k}^{(0)} | v_{ext,k,k}^{\tau_k,\alpha\tau_k,\alpha} | u_{m,k}^{(0)} \rangle dk & \\ + \frac{1}{2} \int [n_q^{-\tau_k,\alpha}(r)]^* [v_{xc0,q}^{-\tau_k,\alpha}(r)] + [n_q^{-\tau_k,\alpha}(r)] [v_{xc0,q}^{-\tau_k,\alpha}(r)]^* dr & \left. \right) \dots\dots\dots(II.28) \\ + \frac{1}{2} \int K_{xc}^{LDA}(r,r) |n_q^{-\tau_k,\alpha}(r)|^2 dr + 2\pi\Omega_0 \sum_G \frac{|n_q^{-\tau_k,\alpha}(G)|^2}{|q+G|^2} + \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{Hxc}}{d\lambda d\lambda^*} \Big|_{n^{(0)}} & \end{aligned}$$

La première intégrale se fait sur la (ZB), et les deux autres intégrales sur Ω_0 .

Comme on a exigé que q ne soit pas nul, il n'y aurait pas de divergence dans le terme de Hartree et dans la partie locale de $\bar{v}_{xc0,q}^{\tau_{k,\alpha}}(r)$ si $G = 0$.

La minimisation de l'expression précédente nous mènera à la détermination de la fonction d'onde $u^{\tau_{k,\alpha}}$ au premier ordre.

Cette expression est minimisée sous la contrainte suivante :

$$\langle u_{m,k+q}^{(0)} | u_{n,k,q}^{\tau_{k,\alpha}} \rangle = 0 ; \forall m, n \in occ \dots\dots\dots(\text{II.29})$$

II.1.4. La perturbation de champ électrique

Comme dans la section précédente, nous voudrions maintenant traiter la réponse homogène du champ électrique statique. Cependant, dans ce cas, le problème est plus délicat parce que le potentiel d'échange externe est linéaire dans l'espace et pose la périodicité du réseau cristallin : pour un champ macroscopique le long de la direction α [5], on écrit

$$\Delta v_{ext}(r) = \epsilon_{app} r_{\alpha} \dots\dots\dots(\text{II.30})$$

La méthode des longueurs d'onde est communément utilisée pour résoudre ce problème. Pour cette approche, le potentiel linéaire précédent est obtenu en faisant tendre q_{α} vers 0 de :

$$\Delta v_{ext}(r) = \lim_{q_{\alpha} \rightarrow 0} \epsilon_{app} \frac{2 \sin(q_{\alpha} r_{\alpha})}{q_{\alpha}} \dots\dots\dots(\text{II.31})$$

La seconde compilation peut aussi surgir dans le cas de champ électrique macroscopique du fait que la quantité centrale qui doit être considérée est appliquée sur le champ total examine ϵ . Dans ce contexte, on a vu dans la section (II.2) que la contribution électronique au tenseur diélectrique est reliée à la deuxième dérivée de \tilde{E}_{el} qui respecte ϵ et c'est donc cette quantité que nous devons calculer. Il apparaîtra comme une expression conventionnelle de $E_{el}^{(2)}$, mais dans lequel :

1. Le champ qui apparait dans le terme électron-ion est le champ total ϵ .

2. Quand $G = 0$ le terme de Hartree est omis.

Le premier et le deuxième ordre du potentiel d'échange associe au champ étudié ont la même forme que le champ appliqué et peuvent être écrit comme :

$$v_{scr}^{\varepsilon_0} = \lim_{q_\alpha \rightarrow 0} \frac{2 \sin(q_\alpha r_\alpha)}{q_\alpha} = \lim_{q_\alpha \rightarrow 0} \varepsilon_{app} \left(\frac{e^{i q_\alpha r_\alpha}}{i q_\alpha} - \frac{e^{-i q_\alpha r_\alpha}}{i q_\alpha} \right) \dots\dots\dots (II.32)$$

$$v_{scr}^{\varepsilon_\alpha^* \varepsilon_\alpha} = 0 \dots\dots\dots (II.33)$$

Le cas de la correction non linéaire n'existe pas dans ce cas.

L'introduction d'un changement dans le potentiel associe au champ électrique macroscopique dans l'expression générale de l'énergie de second ordre quand la limite de $q_\alpha \rightarrow 0$ [9] nous donne:

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \left| \frac{e^{i q_\alpha r_\alpha}}{i q_\alpha} \right| \psi_{m,k}^{(0)} \right\rangle &= \frac{-i}{q_\alpha} \left\langle u_{m,k+q_\alpha}^{\varepsilon_\alpha} \left| u_{m,k}^{(0)} \right\rangle \right. \\ \left. \left\langle \psi_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \left| \frac{e^{i q_\alpha r_\alpha}}{i q_\alpha} \right| \psi_{m,k}^{(0)} \right\rangle \right. &= \frac{-i}{q_\alpha} \left[\left\langle u_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \left| u_{m,k}^{(0)} \right\rangle + q_\alpha \left\langle \frac{du_{m,k}^{\varepsilon_\alpha}}{dk_\alpha} \left| u_{m,k}^{(0)} \right\rangle \right] \dots\dots\dots (II.34) \\ &= i \left\langle u_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \left| \frac{d}{dk_\alpha} \right| u_{m,k}^{(0)} \right\rangle \end{aligned}$$

Qui est la dérivée de la fonction d'onde qui respecte le champ électrique [6].

La seconde dérivée de l'énergie peut être écrite comme suit :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{el}^{\varepsilon_\alpha^* \varepsilon_\alpha} [u^{(0)}; u^{\varepsilon_\alpha}] &= \\ \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int \sum_m^{occ} s \left(\left\langle u_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \left| H_{k,k}^{(0)} \right| u_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \right\rangle + \left\langle u_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \left| i u_{m,k}^{k_\alpha} \right\rangle + \left\langle i u_{m,k}^{k_\alpha} \left| u_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \right\rangle \right) dk &\dots\dots\dots (II.35) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} + \frac{1}{2} \int k_{xc}^{LDA}(r, r) |n^{\varepsilon_\alpha}(r)|^2 dr + 2\pi\Omega_0 \sum_{G \neq 0} \frac{|n^{\varepsilon_\alpha}(G)|^2}{|G|^2} \\ u_{m,k}^{k_\alpha} = \frac{du_{m,k}^{k_\alpha}}{dk_\alpha} \dots\dots\dots (II.36) \end{aligned}$$

Dans ce cas la minimisation se fait sous la contrainte suivante :

$$\langle u_{m,k}^{(0)} | u_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \rangle = 0 \quad \forall m, n \in \{occ\} \quad \dots\dots\dots (II.37)$$

Malheureusement. L'expression à minimiser en ordre pour obtenir le premier ordre de la fonction d'onde qui correspond à la perturbation du champ électrique contient d'autres inconnues: $u_{m,k}^{k_\alpha}$. Dans le transport parallèle de gauge, le changement au premier ordre de la fonction d'onde peut être déterminé par la précédente minimisation de

$$\begin{aligned} E_{m,k}^{k_\alpha k_\alpha} [u^{(0)}; u^{\varepsilon_\alpha}] &= \\ &= \langle u_{m,k}^{k_\alpha} | H_{k,k}^{(0)} - \epsilon_{m,k}^{(0)} | u_{m,k}^{k_\alpha} \rangle + \langle u_{m,k}^{k_\alpha} | T_{k,k}^{k_\alpha} - v_{ext,k,k}^{k_\alpha} | u_{m,k}^{(0)} \rangle \quad \dots\dots\dots (II.38) \\ &+ \langle u_{m,k}^{(0)} | T_{k,k}^{k_\alpha} - v_{sep,k,k}^{k_\alpha} | u_{m,k}^{k_\alpha} \rangle \end{aligned}$$

Qui est La dérivée de la fonction d'onde qui correspond an vecteur d'onde.

Avec la contrainte :

$$\langle u_{m,k}^{(0)} | u_{m,k}^{\varepsilon_\alpha} \rangle = 0 \quad \forall m, n \in \{val\} \quad \dots\dots\dots (II.39)$$

$T_{k,k}^{k_\alpha}$ et $v_{sep,k,k}^{k_\alpha}$ sont les premières dérivées de l'opérateur de l'énergie cinétique.

II.1.5. Implantation de la DFPT dans le code ABINIT [10]

Dans ce qui suit, nous allons voir l'application de la DFPT au code ABINIT qu'on verra avec plus de détails dans le prochain chapitre. Dans ce qui suit, nous utiliserons les notations suivantes :

- Les vecteurs primitives du réseau sont a_1, a_2, a_3 et le volume de la maille élémentaire est donne par $\Omega_0 = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$.
- Les coordonnées atomiques sont données par $R_m^{(0)}$.
- Les déplacements atomiques de la position $R_m^{(0)}$ sont données par : $u_m (m = 1, \dots, 3N)$.
- La tension dans la notation de Voigt notation est donnée par $\eta_j (j = 1, \dots, 6)$.

- Le champ électrique $\varepsilon_\alpha (\alpha = 1, 2, 3)$.

On pose que $x_\alpha = (u_m, \eta_j, \varepsilon_\alpha)$.

Une expansion quelconque est écrite comme suit :

$$H = H_0 + A_\alpha x_\alpha + \frac{1}{2} B_{ab} x_a x_b \dots\dots\dots(\text{II.40})$$

Dans cette expansion, les coefficients au premier ordre sont donnés comme suit :

$$\begin{aligned}
 A_m &= -F_m / \Omega_0, F_m = \text{force (N)} \\
 A_m &= + \sigma_j, \sigma_j = \text{la tension (J/m}^3\text{)} \\
 A_\alpha &= -P_\alpha, P_\alpha = \text{polarisation (C/m}^2\text{)} \dots\dots\dots(\text{II.41})
 \end{aligned}$$

Les coefficients de second ordre sont donnés par les composants diagonaux du tenseur :

$$\begin{aligned}
 B_{m n} &= -k_{m n} / \Omega_0, k_{m n} = \text{les matrices des constantes de force} \\
 B_{jk} &= +C_{jk}, C_{jk} = \text{les matrices des constantes élastiques} \\
 B_{\alpha\beta} &= -\chi_{\alpha\beta}, \chi_{\alpha\beta} = \text{les matrices de susceptibilité diélectrique} \dots\dots\dots(\text{II.42})
 \end{aligned}$$

Et le troisième ordre est donné par :

$$\begin{aligned}
 B_{m j} &= -\wedge_{m n} / \Omega_0, \wedge_{m n} = \text{le tenseur tension — tension} \\
 B_{m \alpha} &= -Z_{m \alpha} / \Omega_0, Z_{m \alpha} = \text{le tenseur de la charge dynamique de BORN} \\
 B_{j\alpha} &= -e_{j\alpha}, e_{j\alpha} = \text{le tenseur piézoélectrique} \dots\dots\dots(\text{II.43})
 \end{aligned}$$

Autrement dit, on aura le vecteur et la matrice suivants :

$$A = \begin{bmatrix} -F/\Omega_0 \\ \sigma \\ -p \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} k/\Omega_0 & -\wedge/\Omega_0 & -z/\Omega_0 \\ -\wedge^T/\Omega_0 & C & -e \\ -z^T/\Omega_0 & -e^T & -\chi \end{bmatrix}$$

La quantité F est la force calculée quand $u_m = \eta_j = \varepsilon_\alpha = 0$, la variation de cette force est donnée par:

$$F_m(u_m, \eta_j, \varepsilon_\alpha) = -\Omega_0 (A_m + B_{mn}u_n + B_{mj}\eta_j + B_{m\alpha}\varepsilon_\alpha) \dots\dots\dots(\text{II.44})$$

Toutes les secondes dérivées des tenseurs K, C, χ, \wedge, Z, e , sont calculées quand on fixe u, η et ε

II.1.5.1. La description des variables inputs de L'ABINIT [10]

Dans cette section, nous allons définir comment les informations concernant les secondes dérivées sont stockées dans les DDB. Cette information correspond à la dérivée partielle de second ordre de l'énergie.

- Les forces et déplacements réduits :

Le déplacement donne auparavant est défini comme suit : $u_m (m = 1, \dots, 3N)$ maintenant on fait tendre $m \rightarrow \tau\alpha$, tel que $\tau = 1, \dots, N$ est le label des atomes et α est le label des axes cartésiens.

Le code ABINIT utilise dans les calculs les coordonnées réduites du déplacement défini par :

$$s_{\tau\mu} = G'_{\mu\alpha} u_{\tau\alpha} \dots\dots\dots(\text{II.45})$$

Et

$$u_{\tau\alpha} = s_{\tau\mu} \alpha_{\tau\mu} \dots\dots\dots(\text{II.46})$$

et donc

$$\frac{\partial}{\partial s_{\tau\mu}} = \alpha_{\mu\alpha} \frac{\partial}{\partial u_{\tau\alpha}} \dots\dots\dots(\text{II.47})$$

Et les forces réduites sont données par :

$$F_{\tau\alpha} = -\frac{\partial H_c}{\partial u_{\tau\alpha}}$$

Qui est le vecteur de force dans les coordonnées cartésiennes, la force réduite est donnée par :

$$F_{\tau\alpha} = -\frac{\partial H_c}{\partial s_{\tau\mu}} = \alpha_{\mu\alpha} F_{\tau\alpha} \dots\dots\dots(\text{II.48})$$

Ou f a la dimension de l'énergie.

Le champ électrique et la polarisation réduite :

$$\varepsilon_{\mu} = |q_e| \varepsilon \alpha_{\mu} \dots\dots\dots(\text{II.49})$$

$|q_e|$: est la charge du proton.

α_{μ} : sont les vecteurs du réseau.

Même chose pour le tenseur de polarisation :

$$P_{\mu} = |q_e|^{-1} G'_{\mu} P \dots\dots\dots(\text{II.50})$$

II.1.5.2. Le calcul des secondes dérivées des DDB (Dérivatives Data Base)

Les secondes dérivées des quantités calculées ultérieurement sont données par les dérivées secondes de H_c :

Les matrices de constantes des forces :

$$K_{\tau\alpha,\tau'\beta} = G'_{\mu\alpha} G'_{\nu\beta} \frac{d^2 H_c}{ds_{\tau\mu} ds_{\tau'\nu}} \dots\dots\dots(\text{II.51})$$

Le tenseur des constantes élastiques est donné par :

$$G_{jk} = \Omega_0^{-1} \frac{d^2 H_c}{d\eta_j d\eta_k} \dots\dots\dots(\text{II.52})$$

Le tenseur de susceptibilité :

$$\chi_{\alpha\beta} = -q_e^2 \Omega_0^{-1} a_{\mu\beta} a_{\nu\alpha} \frac{d^2 H_c}{d\varepsilon_{\mu} d\varepsilon_{\nu}} \dots\dots\dots(\text{II.53})$$

et

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \cdot \chi_{\alpha\beta}$$

Les termes de la repense des forces du tenseur entre tension :

$$\Lambda_{\tau\alpha,j} = -G'_{\mu\alpha} \frac{d^2 H_c}{ds_{\tau\mu} ds_{\tau\nu}} \dots\dots\dots(\text{II.54})$$

Le tenseur de la charge dynamique de BORN :

$$Z_{\alpha\beta} = -|q_e| G'_{\mu\alpha} a_{\nu\beta} \frac{d^2 H_c}{ds_{\tau\mu} d\varepsilon_\nu} + Z_{\tau}^{ion} \delta_{\alpha\beta} \dots\dots\dots(\text{II.55})$$

Le tenseur piézoélectrique est donné par :

$$e_{j\alpha} = -|q_e| \Omega_0^{-1} a_{\nu\alpha} \frac{d^2 H_c}{d\eta_j d\varepsilon_\nu} \dots\dots\dots(\text{II.56})$$

II.1.5.3. Le calcul des quantités dérivées

Les tenseurs C , $\chi_{\alpha\beta}$ et e correspondent aux ions quand ils sont proches les uns des autres lorsque la quantité μ est fixée, dans le cas contraire on parle d'ions relaxes qui correspondent au tenseur \check{C} , $\check{\chi}$ et \check{e} définies comme :

$$\check{H}(\eta_j, \varepsilon_\alpha) = \min_{\{u_m\}} H(u_m, \eta_j, \varepsilon_\alpha) \dots\dots\dots(\text{II.57})$$

Ce qui nous donne :

$$C_{j\alpha}^{\check{}} = C_{jk} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{mj} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nk} \dots\dots\dots(\text{II.58})$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{\check{}} = \chi_{\alpha\beta} - \Omega_0^{-1} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} Z_{n\beta} \dots\dots\dots(\text{II.59})$$

$$e_{j\alpha}^{\check{}} = e_{j\alpha} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{mj} (K^{-1})_{mn} Z_{n\alpha} \dots\dots\dots(\text{II.60})$$

Le tenseur diélectrique [11,8,12]:

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(\infty)} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\chi_{\alpha\beta} \dots\dots\dots(\text{II.61})$$

Dans le cas de très faibles fréquences :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(0)} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \chi_{\alpha\beta}^{\vee} \dots\dots\dots(\text{II.62})$$

Dans le cas de très faibles fréquences comparées à la fréquence de résonance macroscopique, la tension peut être relaxée :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(\sigma)} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \chi_{\alpha\beta}^{\vee (\sigma)} \dots\dots\dots(\text{II.63})$$

Le tenseur élastique [9] :

Le tenseur élastique est défini comme étant la dérivée partielle de σ_j qui respecte η_k quand on fixe le champ électrique macroscopique \mathcal{E} :

$$C_{jk}^{(\mathcal{E})} = \left. \frac{\partial \sigma_j}{\partial \eta_k} \right|_{\mathcal{E}} \dots\dots\dots(\text{II.64})$$

On peut également, fixer le champ D :

$$C_{jk}^{(D)} = \left. \frac{\partial \sigma_j}{\partial \eta_k} \right|_D \dots\dots\dots(\text{II.65})$$

Pour plus de détails concernant les propriétés élastiques des solides et la manière de les calculer, voir le prochain chapitre et explicite dans la référence [13].

Le tenseur piézoélectrique [9]:

$$e_{j\alpha} = \left. \frac{\partial D_\alpha}{\partial \eta_j} \right|_{\mathcal{E}} = \left. \frac{\partial P_\alpha}{\partial \eta_j} \right|_{\mathcal{E}}, e_{j\alpha} = - \left. \frac{\partial \sigma_j}{\partial \mathcal{E}_\alpha} \right|_{\eta} \dots\dots\dots(\text{II.66})$$

II.1.6. Les Phonons

Dans le premier chapitre, on a vu dans le cadre de l'approximation de Borne-Oppenheimer dans laquelle les mouvements des noyaux sont séparés de ceux des électrons et de ce fait leurs propriétés dynamiques également. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons la dynamique des noyaux dans un solide cristallin qui seront traites dans le cadre de la mécanique

classique et cela en supposant que l'énergie de Born-Oppenheimer est l'état fondamental des électrons sont connus.

II.1.6.1. Approximation harmonique

Dans le cadre de cette approximation et celle de Born-Oppenheimer, l'évolution de l'énergie totale dans un cristal périodique autour de sa position d'équilibre pour des petites variations est donnée par [14,15,16,17,18] :

$$E_{e+i}^{ham}(\{\Delta\tau\}) = E_{e+i}^{(0)} + \sum_{ak} \sum_{\alpha} \sum_{bk'} \sum_{\beta} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau_{k\alpha}^a \partial \tau_{k'\beta}^b} \right) \Delta\tau_{k\alpha}^a \Delta\tau_{k'\beta}^b \dots\dots\dots(II.67)$$

$\Delta\tau_{k\alpha}^a$: est le déplacement le long de la direction α de l'atome k possédant un acell a .

Dans le cas de petit déplacement atomique (approximation harmonique), on peut écrire que :

$$C_{k\alpha,k'\beta}(a,b) = \left(\frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial \tau_{k\alpha}^a \partial \tau_{k'\beta}^b} \right) \dots\dots\dots(II.68)$$

$C_{k\alpha,k'\beta}(a,b)$: sont des coefficients qui portent le nom de constantes de forces inter atomique.

Dans le reste du paragraphe (II.7) nous nous placerons dans le cadre de l'approximation harmonique pour étudier le mouvement des noyaux vibrant autour de leurs positions d'équilibre.

II.1.6.2. Approximation adiabatique

Dans un solide, chacun des N noyaux atomiques, de masse M_I , a un déplacement $\vec{u}_I = \vec{R}_I - \vec{R}_I^0$ autour de sa position d'équilibre statique \vec{R}_I^0 . Le cortège des N_e électrons en mouvement, de masse m_e , forme les liaisons chimiques caractérisées par la densité électronique $\rho(\vec{R}, \vec{r}_e)$ où \vec{R} et \vec{r}_e sont les coordonnées atomique et électronique du système.

L'approximation de Born Oppenheimer consiste à dissocier le mouvement quantique des noyaux de celui des électrons [19], ce qui nous permet d'écrire l'énergie du système comme une

fonction de l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaire $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_I\}$. L'Hamiltonien décrivant les mouvements des noyaux s'écrit :

$$H_N = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + E(\vec{R}) \dots\dots\dots(\text{II.69})$$

Où \vec{R}_I est la coordonnée du l'i-ème noyau de masse M_I , et $E(\vec{R})$ est l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons se déplaçant dans le champ créé par les noyaux fixes en \vec{R}_I .

L'Hamiltonien de ce système d'électrons, qui dépend de manière paramétrique des positions ioniques, s'écrit :

$$H(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i,I} V_I(\vec{r}_i - \vec{R}_I) + E_N(\vec{R}) \dots\dots\dots(\text{II.70})$$

Où $E_N(\vec{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux $E(\vec{R})$

est la plus petite valeur propre de l'Hamiltonien $E(\vec{R})$ et c'est aussi la valeur propre de l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien $E(\vec{R})$. La résolution de cette équation peut se faire dans le cadre de la DFT qui reformule l'équation de Schrödinger en termes de densité électronique et d'un problème à un seul électron (équation de Kohn et Sham).

II.1.6.3. Equation de mouvement des noyaux [14,15,16,17,18]

Le calcul des modes propres de vibration des noyaux nécessite la résolution de l'équation de mouvement des noyaux dans leurs position d'équilibre τ_k donné par :

$$M_{k\alpha} \frac{\partial^2 \Delta \tau_{k\alpha}^a}{\partial t^2} = -\frac{\partial^2 E_{e+i}^{ham}}{\partial \tau_{k\alpha}^a} \dots\dots\dots(\text{II.71})$$

Cette équation possède des solutions de la forme :

$$\Delta \tau_{k\alpha}^a(t) = \eta_m^a(k, \alpha) e^{-i\omega_m t} \dots\dots\dots(\text{II.72})$$

$$\Delta \tau_{k\alpha}^a(t) = \eta_{mq}^a(k, \alpha) e^{i \cdot q \cdot R_\alpha} e^{-i\omega_m t} \dots\dots\dots(\text{II.73})$$

Notre présence dans un milieu périodique, nous incite à utiliser le transformé de fourrier des constantes de la force interatomique de l'équation (II. 68) donné par :

$$\begin{aligned} \bar{C}_{k\alpha,k'\beta}(a,b) &= \frac{1}{N} \sum_{ab} C_{k\alpha,k'\beta}(a,b) e^{i \cdot q \cdot (R_a - R_b)} \\ &= \sum_b C_{k\alpha,k'\beta}(0,b) e^{i \cdot q \cdot R_b} \end{aligned} \dots\dots\dots(\text{II.74})$$

N : est le nombre des mailles élémentaires existant dans notre Crystal qui vérifient les conditions aux limites de Born-Von Karman. Cette dernière quantité nous relie à la matrice dynamique par :

$$\bar{D}_{k\alpha,k'\beta}(q) = \frac{\bar{C}_{k\alpha,k'\beta}(a,b)}{(M_k M_{k'})^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots(\text{II.75})$$

$$\gamma = \sqrt{M} \eta \dots\dots\dots(\text{II.76})$$

On arrive à un problème aux valeurs propres défini par :

$$\sum_{k\beta} \bar{D}_{k\alpha,k'\beta}(q) \cdot \gamma_{mq}(k'\beta) = \omega_{mq}^2 \gamma_{mq}(k\alpha) \dots\dots\dots(\text{II.77})$$

Cette dernière équation est dite équation dynamique du Crystal.

ω_{mq} est la fréquence d'onde correspondante au vecteur d'onde q .

γ_{mq} sont les vecteurs propres associés.

Ces derniers sont généralement normalisés en utilisant la relation $\langle \gamma | \gamma \rangle = 1$

η_{mq} Correspond aux déplacements des atomes dans l'espace réel qui obéissent à la loi de normalisation $\langle \eta | \eta \rangle = 1$.

La matrice de la masse correspondante est définie par $M = M_k \delta_{kk'}$.

La connaissance de la matrice des constantes de forces inter atomique donnée par l'équation (II.68) est nécessaire pour faire le calcul des phonons. Cette équation apparait comme une dérivée de deuxième ordre de l'énergie totale qui respecte les déplacements atomiques globaux, cela est traduit par :

$$\tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}(q) = 2E_{e+i,-q,q}^{\tau_k^* \alpha \tau_{k'} \beta} \dots\dots\dots(\text{II.78})$$

$$\sum_{k\beta} \tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}(q) \eta_{mq}(k'\beta) = M_k \omega_{mq}^2 \eta_{mq}(k\alpha) \dots\dots\dots(\text{II.79})$$

E_{e+i} est la contribution des électrons et celle de l'énergie électrostatique entre les noyaux à notre système. De même, la matrice $\tilde{C}_{k\alpha,k'\beta}$ peut être scindée en deux parties qui correspondent à la contribution des électrons et celle des noyaux. Cette approche est dite approche de la réponse linéaire.

II.2. Théorie des alliages semi-conducteurs

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux. Il fut un temps où le mot alliage était uniquement réservé aux métaux, pourtant cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment la céramique et les polymères.

Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, il a été réalisé plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs III-V et II-VI [20].

II.2.1. Classification des alliages semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants [21] :

Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$:

$A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF, ...

$A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe, ..

$A^{III} B^V$: les antimoniures, les arséniures, les phosphures, et les nitrides des éléments: Aluminium, Gallium, Indium et Bore (GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,....).

$A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe,.....

Alliage binaire de la forme $A^N B^{10-N}$

$A^{IV} B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe,

Alliage binaire de la forme $A^N B^{7-N}$

$A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O,.....

Lorsque les éléments binaires $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, l'alliage formé peut être soit :

Alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$.

Alliage ternaire canonique: $A_x B_{1-x}^N C^{8-N}$.

Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x .

Cependant, il existe également un autre type d'alliages semi-conducteurs : il s'agit des matériaux "quaternaires". Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et est caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques x et y .

Un intérêt particulier a été porté récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'avantage qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées.

Ces alliages peuvent être divisés en deux classes [22,23] :

Les solutions quadratiques : ces alliages ont la forme $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

Les solutions triangulaires dans cette classe, deux cas se présentent, les solutions purement anioniques $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$ et les solutions purement cationiques $A_x^N B_y^{8-N} C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$.

Les alliages quadratiques ont été les premiers et les plus recherchés et étudiés, particulièrement $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$, $Ga_{1-x} In_x As_y Sb_{1-y}$. Néanmoins, les alliages triangulaires semblent devenir tous aussi importants.

Les critères concernant l'accord des paramètres de maille ainsi que l'identité des structures cristallines des éléments binaires parents restent toujours valables dans le cas des alliages quaternaires.

II.2.2. Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs

Dans la science des matériaux les alliages ternaires de type $AB_x C_{1-x}$ ont été connus comme semiconducteurs très utiles pour la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Ceci est dû à la possibilité d'ajustement la largeur du gap en variant la concentration x de ces alliages. Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optique, électronique, structural, etc...) des alliages ternaires. L'approximation du cristal virtuel (VCA) à cause de sa simplicité est restée la méthode la plus préférée pour le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteur [24]. C'est cette approche que nous avons utilisée pour calculer la dépendance compositionnelle et le traitement du désordre chimique des alliages semi-conducteurs.

II.2.2.1. L'approximation du cristal virtuel (VCA)

Un semi-conducteur ternaire est supposé uniforme, cependant, l'effet des fluctuations dû à la composition (x) est inévitable. Généralement, on considère ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche V.C.A [24].

Le cristal ternaire AB_xC_{1-x} est composé des molécules AB avec une fraction molaire x et des molécules AC avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AB et AC [25].

La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$\overline{F(x)} = xF_{AB} + (1 - x)F_{AC} \dots \dots \dots (II. 80)$$

Par exemple la constante du réseau $a(x)$ de l'alliage ternaire sera donné par la loi de Vegard [26] :

$$a(x) = \overline{a(x)} = xa_{AB} + (1 - x)a_{AC} \dots \dots \dots (II. 81)$$

Où : a_{AB} est la constante de réseau du composé AB.

a_{AC} est la constante de réseau du composé AC.

Par contre, le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g = xE_{AB} + (1 - x)E_{AC} - b \cdot x \cdot (1 - x) \dots \dots \dots (II. 83)$$

Avec : E_{AB} est le gap du composé AB

E_{AC} est le gap du composé AC

b étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est dû à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire. Ils ont été observés pour les alliages II-VI en 1957 en matière poudre et en 1976 en masses de cristaux.

II.2.2.2. Supercellule

Généralement pour la modélisation des solides infinis on considère souvent des structures ordonnées et on impose la condition au limite périodique (théorème de Bloch) autrement dit la formule chimique des solides est contenue dans un volume élémentaire. Dans le cas des alliages ordonnés, la maille élémentaire de l'alliage est la somme des mailles élémentaires de chaque une de ses constituants. Dans le cas particulier de notre alliages ($A_xB_{1-x}C$) et concentrations ($x = 0, 25, 50, 75$ et 100%), la maille élémentaire des phases pures ($x = 0$) AC ou BC est rhomboédrique (Cellule rouge sur la figure III.1), cependant, pour $x = 25\%$ la formule chimique du solide ordonné AB_3C_4 , la maille élémentaire est cubique, l'atome C occupe les sommets $(0\ 0\ 0)$ et les centres des faces $(0.5\ 0\ 0.5)$, $(0.5\ 0.5\ 0)$ et $(0\ 0.5\ 0.5)$ tandis que B occupe le centre du cube $(0.5\ 0.5\ 0.5)$ et les atomes A occupent les milieux des arêtes $(0\ 0\ 0.5)$, $(0.5\ 0\ 0)$ et $(0\ 0.5\ 0)$. Pour $x = 75\%$ les A et B s'échangent leurs position. Pour $x=50\%$ (ABC_2) la maille élémentaire est cubique et peut être comme des alternances des plans atomiques AC et BC [27].

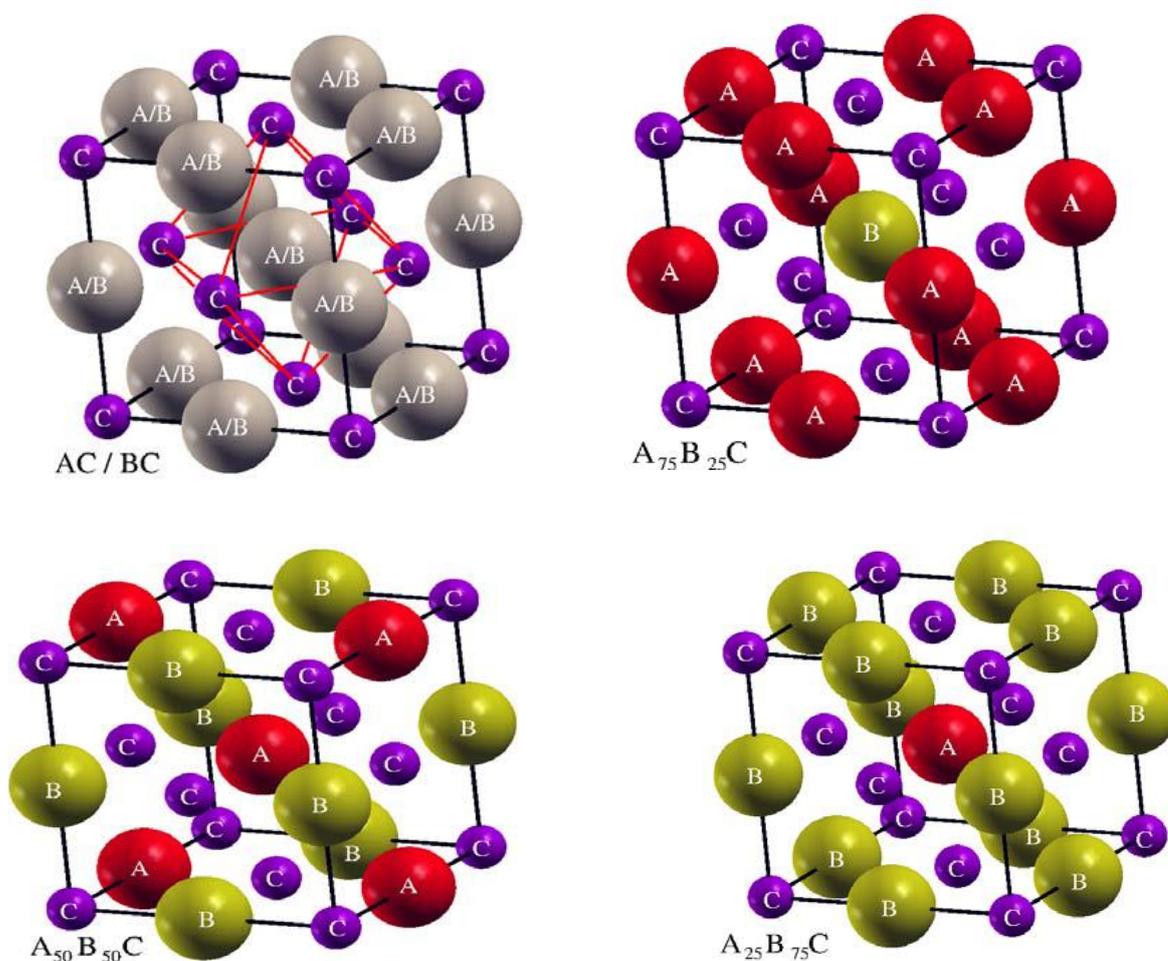
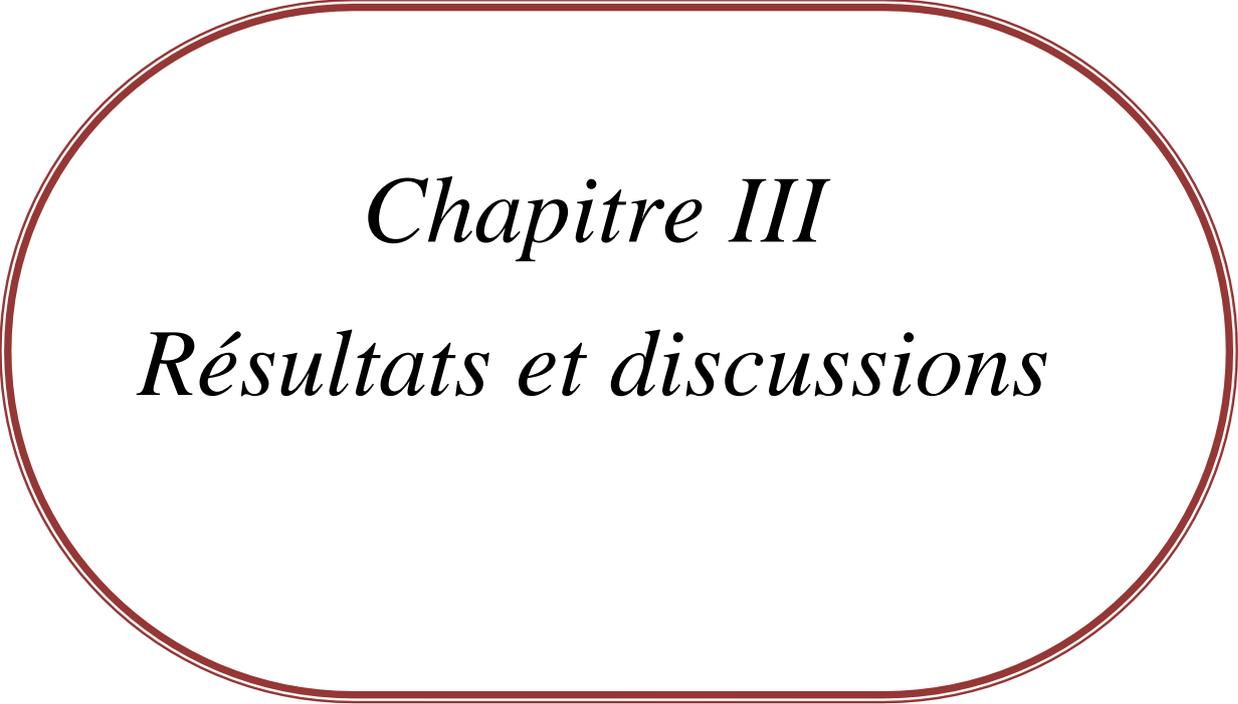


Figure II.1: La maille élémentaire cubique pour l'alliage $A_xB_{1-x}C$ pour les concentrations $x = 0/100, 25, 50$ et 75%

Références Bibliographiques

- [1] S. Baroni, P. Pavone, P. Giannozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in light scattering in Semiconductor Structure and Super lattices, ed. D. J. Lockwood and J. F. Young, Nato Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [2] P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, *Phy. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [3] Arup. Banerjee and Manoj. K. Harbola, *Paramana Journal of Physics*, Vol. 49. No. 5. November (1997) 455.
- [4] Pablo Fernandez, Andrea Dal Corso, and Alfonso Baldereschi; arXiv: cond-mat / 9805281 v1[cond-mat.mtrl-sci], 22 May (1998) .
- [5] Philippe Ghosez, Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain, Juin (1997).
- [6] Quantum Theory, David Bohm, Palmer physical laboratory, University of Princeton *Phys. Rev.* 85 (1952) 166.
- [7] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso; arXiv: cond-mat / 0012092 v1[cond-mat.mtrl-sci], 6 dec (2000).
- [8] Paolo Giannozzi and Stefano Baroni; Density-Functional Perturbation Theory, *Handbook of Materials Modeling*, Springer. Printed in the Netherlands, (2005) 195.
- [9] D. R. Hamann, Karin M. Rabe, and David Vanderbilt, *Physical Review*, The American Physical Society, B 72 (2005) 033102.
- [10] D. Vanderbilt, Notes relevant to the Anaddb Module of Abinit, November 14 (2007).
- [11] A. Drianius J. Dekker, *Solide State Physics*, Amazon (1962) 540.
- [12] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, and Andrea Dal Corso; *Rev. Mod. Phys.* Vol. 73, April (2001) 2.
- [13] Elastic Constants, Abinit Programs.
- [14] Philippe Ghosez et Jean-Yves Raty, Université de liege, Année Académique 2007-2008, *Physique des Matériaux*, Notes provisoires.
- [15] Jasprit Singh, *Electronics and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambrigje.
- [16] Brent Fultz, *Vibrational Thermodynamics of Materials*, California Institute of Technology, W. M. Keck Laboratory, Pasadena CA 91125 USA , June 2 (2009).
- [17] R. Heid, K.-P. Bohnen / *Physics Reports* 387 (2003) 151.

- [18] Andrea Dal Corso; Introduction to density functional perturbation theory for lattice dynamics; SISSA and Democritos; Trieste (Italy)
- [19] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en theorie der Molekeln, Ann. Phys. 84 (1927) 457.
- [20] A. Bechiri, thèse de doctorat d'état, Université Mentouri- Constantine, (2006).
- [21] P. Kirièv, La physique des semi-conducteurs, Edition Mir, Moscow (1975).
- [22] F. Aymerich, Phys. Rev. B 26 (1982) 1968.
- [23] H. Abid, thèse de doctorat d'état, université de Sidi-Belabes, (1997).
- [24] S. J. Lee, T. S. Kown, K. Nahm and C. K. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2 (1995) 3253.
- [25] J. E. Bernard A. Zunger, Phys. Rev. 36 (1987) 3199.
- [26] L. Veagard, Z. Phys. 5 (1921) 17.
- [27] Benhamida. Mohamed, Thèse de Doctorat, Université De Setif 1. Setif, (2014).



Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. Propriétés structurales de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$

III.1.1. Introduction

Les composés semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux très utiles pour les dispositifs optoélectroniques de haute performance tels que les diodes organiques électroluminescentes et les diodes laser opérant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. En outre, l'ionicté élevée de ces composés les rendent de bons candidats pour le couplage électro-optiques et électromécanique élevé [1,2].

Le CdTe appartient à la famille II – VI, il est inséré avec le sulfure de calcium pour former des jonctions p - n de cellules solaires photovoltaïques. Il est destiné à la couche fine des cellules solaires, l'optique infrarouge, les détecteurs et modulateurs électro-optiques. Le CdSe est un composé appartient aussi à la famille II-VI, c'est un matériau, dopé de type n, est transparent à la lumière infrarouge. Cependant, le dopage de type p du CdSe apparait en utilisant l'azote. Il a des applications pour les dispositifs optoélectroniques, les diodes laser, l'imagerie biomédicale, nano capture, cellules solaires de haute efficacité et les transistors à couches minces. Les deux composés d'intérêt existent dans la phase zinc blende et dans la phase wurtzite ou dans un mélange de phases zinc blende/ wurtzite. Selon les conditions de croissance, on peut stabiliser l'une des deux structures cristallines en couche épitaxiale sur des substrats appropriés ou des couches tampons ou en contrôlant la température de croissance [71].

En combinant ces deux composés qui ont des propriétés physiques différentes, on peut obtenir l'alliage ternaire semi-conducteur $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ avec de nouvelles propriétés qui sont intermédiaires entre celles de CdTe et CdSe. Les Cristaux mixtes ternaires de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ont des propriétés semi-conductrices, qui sont particulièrement adaptés pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans le photovoltaïque ou les dispositifs photo électrochimiques [3,23]. En raison de l'importance technologique de ces matériaux, les études expérimentales et théoriques des propriétés fondamentales de ces matériaux ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années [24,25]. Néanmoins, par rapport à la structure de zinc blende, seules quelques études ont été menées pour le $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la structure wurtzite. Cela nous ainsisté à prendre une telle étude sur l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase wurtzite.

Dans le présent travail, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) sous le rapprochement de cristal virtuel (VCA) afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques (la constante de réseau d'équilibre, le module compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la

pression, et les différents gaps énergétiques et leurs dépendance à la composition (x) de Se). Ainsi nous avons utilisé la DFPT pour étudier les propriétés élastiques, dynamiques et vibrationnelles de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ pour différentes concentrations allant de $x=0$ (CdTe) à $x=1$ (CdSe) dans les deux structures zinc blende et wurtzite.

III.1.2. Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basée sur la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes, sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4,5] implémentée dans le code Abinit qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux, et la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques et les propriétés dynamiques et vibrationnelles des réseaux. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA avec la forme de Ceperley et Alder, pour l'énergie d'échange et de corrélation du gaz homogène comme ajustée par Perdew et Wang [6]. Nous avons utilisé la forme de pseudopotentiel à norme conservée proposée par Troullier-Martins [7].

Avant se lancer des calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certains paramètres tels que: l'énergie de coupure E_{cut} « Cutoff » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (nkpt). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul.

L'intégration sur la zone de Brillouin a été remplacée par une sommation discrète sur un ensemble spécial de points- k en utilisant la méthode standard de Monkhorst et Pack. Après avoir faire les tests de convergences, la maille des point k spéciaux utilisée est (6x6x6) dans la phase zinc blende et (10x10x8) dans la phase wurtzite et l'énergie de coupure (Ecut) utilisée est égale à 140 Ry pour les deux phases zinc blende et wurtzite pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

Les configurations électroniques des éléments Cd, Se et Te sont :

Cd ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2$),

Se ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$),

Te ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$)

Les configurations des électrons de valence prises dans notre travail sont :

Cd ($4d^{10} 5s^2$), Se ($4s^2 4p^4$), Te ($5s^2 5p^4$)

Pour l'atome Cd la contribution des états d du cation à la liaison est non négligeable et peut nécessiter l'inclusion explicite de ces états d dans la valence. Donc il faut promouvoir les états de base de valence ($5s^2$) par les états ($4d^{10}$), ceci peut être un moyen informatiquement coûteux mais obligé pour améliorer la pauvre transférabilité.

Les composés binaires ($A^{II} B^{VI}$) : tellure de cadmium CdTe et sélénure de cadmium CdSe sont des matériaux constitués de cadmium qui se trouve dans la colonne II et d'un chalcogène de la colonne VI qui pourrait être le sélénure (Se) ou bien le tellure (Te). Les composés binaires CdSe et CdTe cristallisent soit dans un arrangement cubique (type Zinc blende) avec un environnement tétraédrique, soit en structure hexagonale (type wurtzite). Le CdTe se cristallise dans la structure cubique, tandis que la phase wurtzite est plus stable dans le CdSe.

A/ Structure zinc blende:

A chaque nœud deux atomes Cd (II) et (Se ou Te)(VI) sont associés, les atomes Cd et (Se ou Te) sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. Ces atomes occupent des positions bien déterminées, définies par les coordonnées suivantes :

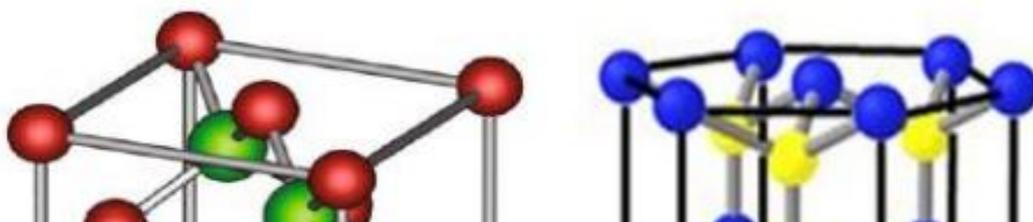
- Quatre atomes du groupe II (Cd) dans les positions : $(0, 0,0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

- Quatre atomes du groupe VI (Se, Te) dans les positions : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$.

Chaque atome du groupe II (Cd) est lié à quatre atomes du groupe VI (Se ou Te) disposés aux sommets d'un tétraèdre figure(III.1.a).

B/ Structure hexagonale (wurtzite) :

Dans ce cas les atomes Cd et (Se ou Te) sont disposés sur deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de $\frac{3}{8}$ du paramètre c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II (Cd) est entouré de quatre atomes de type VI (Se ou Te) disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier figure (III.1.b). Dans cette structure les deux atomes du groupe II (Cd) occupent les positions : $(0, 0,0)$, $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$, et les deux atomes du groupe VI (Se ou Te) occupent les positions $(0,0,u)$ et $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + u)$, avec $u = \frac{3}{8}$ [26].





(a) (b)

Figure III.1: les Structures cristallines des semi-conducteurs II-VI

(a) Structure cubique (type zinc blende), (b) Structure hexagonale (type wurtzite) [27]

III.1.3. Calcul des propriétés structurales de l’alliage ternaire CdSe_xTe_{1-x}

La première étape importante dans nos calculs est la détermination des propriétés structurales de l’alliage CdSe_xTe_{1-x} dans les deux phases zinc blende et wurtzite. La connaissance de ces informations nous permet d’accéder par la suite à d’autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, vibrationnelles,...). Pour déterminer les propriétés structurales de l’équilibre statique tel que le paramètre de réseau <<a₀>>, le module de compressibilité <<B₀>> et sa dérivée <<B₀’>>, pour cela on a calculé l’énergie totale E_{tot} en fonction de volume V, puis on a ajusté les points E_{tot}(V) calculés par l’équation d’état de Murnaghan [8,9]. Cette équation a la forme suivante :

$$E_{tot}(V) = E_0(v) + \frac{B_0V}{B_0'} + \frac{B_0V}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right) \frac{B_0'}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0V_0}{B_0' - 1} \dots \dots \dots (III.1)$$

Ou V₀ est le volume à l’équilibre de la maille élémentaire.

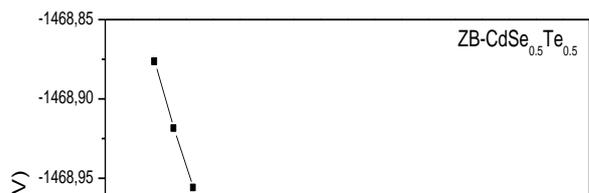
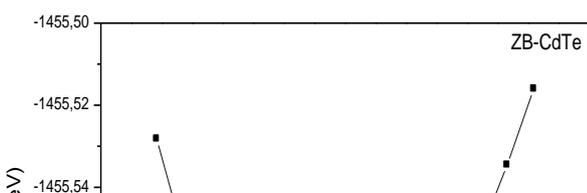
E_{tot}(V) représente l’énergie totale en fonction du volume V.

E₀ est l’énergie totale à l’équilibre. B₀ le module de compressibilité défini par :

$$B_0 = V_0 \left(\frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \dots \dots \dots (III.2)$$

La dérivée du module de compressibilité B₀ est donnée par :

$$B_0' = \frac{\delta B_0}{\delta P} \dots \dots \dots (III.3)$$



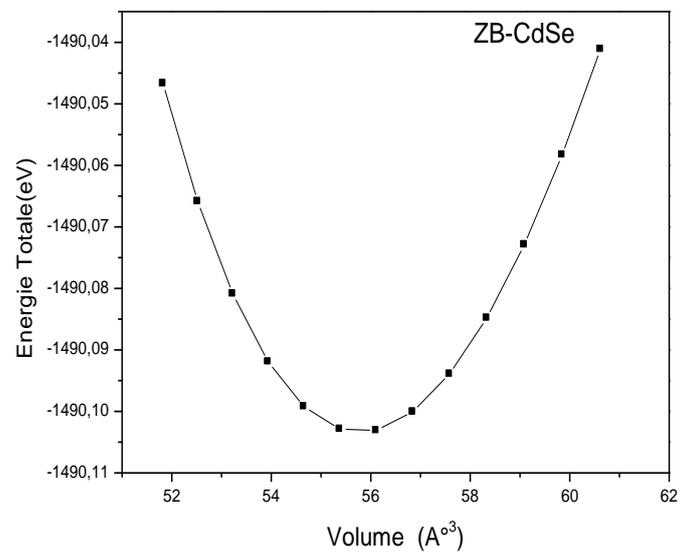


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase zinc blende pour $x=0, 0.5$ et $x=1$

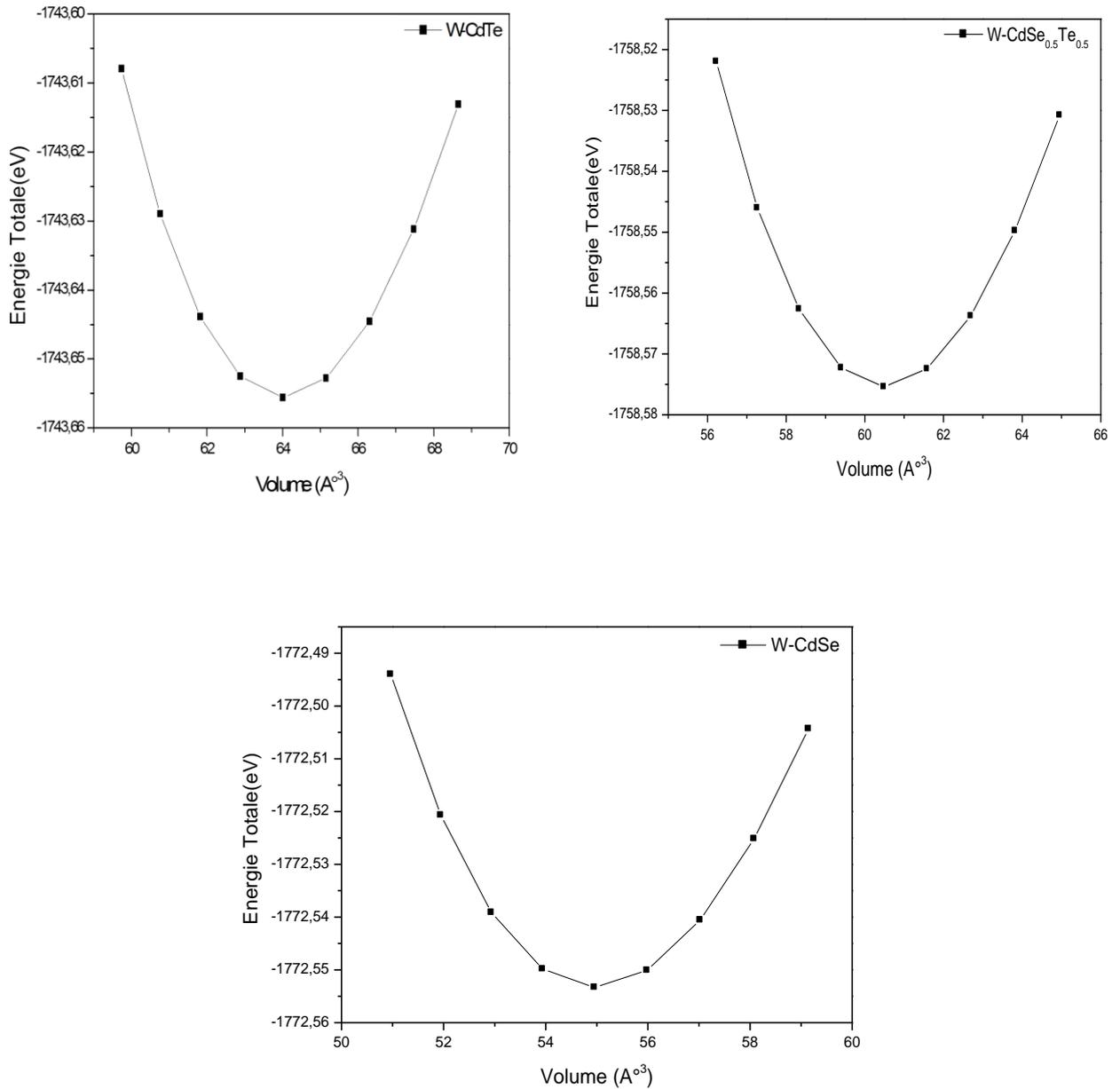


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase wurtzite pour $x=0, 0.5$ et $x=1$

Le paramètre du réseau à l'équilibre correspondant à l'état fondamental est déduit à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Les figures (III.2) et (III.3) représentent l'ajustement des points $E_{tot}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (III.1) pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans les deux

phases zinc blende et wurtzite pour les concentrations x de Se ($x=0$, $x=0.5$ et $x=1$). La ligne continue représente le meilleur ajustement des points $E_{tot}(V)$ avec l'équation d'état de Murnaghan.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite pour $0 \leq x \leq 1$ sont rassemblées dans les tableaux (III.1) et (III.2) respectivement, en comparaison avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques disponibles.

Tableau : III.1. Le paramètre de maille a_0 , le facteur de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$

Matériaux	$a_0(A^{\circ})$	$B_0(GPa)$	B_0'
CdTe	6.422 ¹	45.253 ¹	4.793 ¹
	6.48 ² [10]	45.5 ² [14]	4.9 ³ [17]
	6.481 ² [13]	48.94 ³ [15]	
	6.38 ³ [11]		
	6.48 ³ [12]		
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	6,408 ¹	45.281 ¹	4.453 ¹
	6.400 ² [13]		
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	6.387 ¹	45.597 ¹	4.541 ¹
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	6.362 ¹	46.11 ¹	4.548 ¹
	6.319 ² [13]		
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	6.332 ¹	46.844 ¹	4.561 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	6.298 ¹	47.747 ¹	4.578 ¹
	6.239 ² [13]		
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	6.259 ¹	48.879 ¹	4.599 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	6.217 ¹	50.236 ¹	4.456 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	6.171 ¹	51.853 ¹	4.447 ¹
	6.158 ² [13]		
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	6.12 ¹	53.768 ¹	4.454 ¹
CdSe	6.065 ¹	56.013 ¹	4.748 ¹
	6.05 ² [14]	53 ² [14]	4.5 ³ [17]
	6.077 ² [13]	55.9 ³ [16]	
	6.00 ³ [11]		
	6.04 ³ [17]		

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

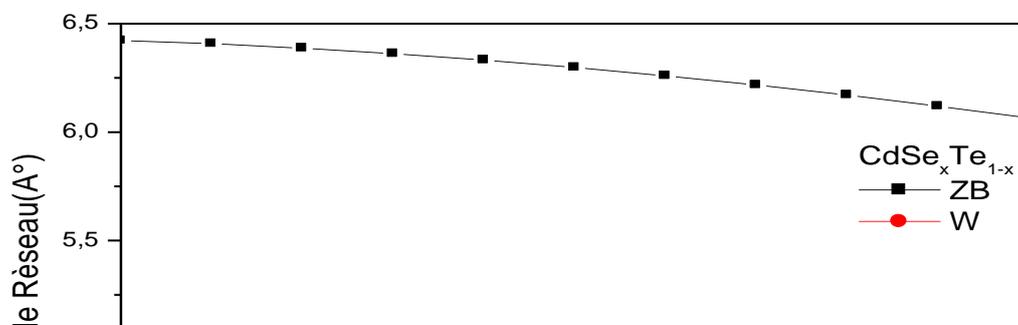


Figure III.4: La dépendance de paramètre de maille a_0 en x de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite.

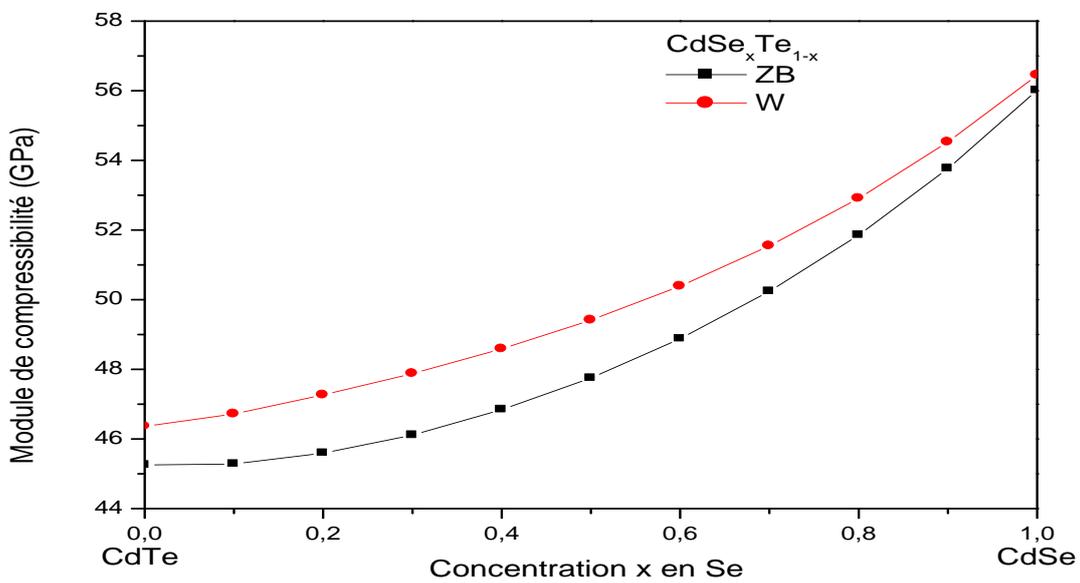


Figure III.5: La dépendance de facteur de compressibilité en x de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite.

Tableau : III.2. Le paramètre de maille a_0 , le facteur de compressibilité B_0 , sa dérivée B_0' , le paramètre structural c/a et le paramètre interne u pour la structure wurtzite de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$

Matériaux	a_0 (Å ⁰)	c/a	u	B_0 (GPa)	B_0'	c_0 (Å ⁰)
CdTe	4.480 ¹	1.64427 ¹	0.37432 ¹	46.362 ¹	4.890 ¹	7.366 ¹
	4.5499 ³ [8]	1.63576 ³ [11]	0.3754 ³ [8]	42.1 ² [10]		7.4512 ³ [8]
	4.53 ³ [11]		0.3748 ³ [11]	44.31 ³ [11]		7.41 ³ [11]
				46.2 ³ [19]		
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	4.467 ¹	1.64279 ¹	0.37415 ¹	46.72 ¹	4.685 ¹	7.339 ¹
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	4.453 ¹	1.64242 ¹	0.3741 ¹	47.264 ¹	4.689 ¹	7.313 ¹
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	4.436 ¹	1.64214 ¹	0.3741 ¹	47.878 ¹	4.690 ¹	7.285 ¹
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	4.418 ¹	1.64182 ¹	0.37412 ¹	48.587 ¹	4.692 ¹	7.254 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	4.399 ¹	1.64128 ¹	0.37417 ¹	49.416 ¹	4.692 ¹	7.219 ¹
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	4.377 ¹	1.64079 ¹	0.37423 ¹	50.389 ¹	4.691 ¹	7.181 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	4.355 ¹	1.63781 ¹	0.37496 ¹	51.544 ¹	4.692 ¹	7.132 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	4.327 ¹	1.63756 ¹	0.37511 ¹	52.910 ¹	4.690 ¹	7.086 ¹
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	4.299 ¹	1.63538 ¹	0.37537 ¹	54.529 ¹	4.687 ¹	7.031 ¹
CdSe	4.266 ¹	1.63494 ¹	0.37556 ¹	56.449 ¹	4.681 ¹	6.974 ¹
	4.3 ² [10]	1.63366 ³ [11]	0.3759 ² [18]	55 ² [10]		7.01 ² [10]
	4.29 ³ [18]		0.3756 ³ [8]	57.58 ³ [11]		7.01 ³ [18]
	4.04 ³ [11]		0.3742 ³ [11]	57.9 ³ [19]		6.60 ³ [11]

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

D'après le tableau (III-1), on remarque que :

III.1.3.1. Phase zinc blende

Les valeurs obtenues du paramètre de maille a_0 pour CdTe et CdSe sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [13] et les résultats théoriques [11] avec une incertitude relative inférieure à 1%. Comme nous pouvons le voir, le paramètre de maille de CdTe est plus grand que celui de CdSe. Etant donné que l'atome cation est le même dans les deux composés, ce résultat

peut être facilement expliqué en considérant le rayon atomique de $R(\text{Te})=1.40\text{\AA}$, $R(\text{Se})=1.20\text{\AA}$, c'est à dire la constante du réseau augmente avec l'augmentation de la taille atomique de l'anion.

De même nos résultats pour le facteur de compressibilité sont en très bon accord avec des valeurs obtenus dans les références [15,16] avec une erreur relative (7.5 et 0.2%) pour (CdTe) et (CdSe) respectivement et avec celles calculées expérimentales [14] avec une incertitude relative (0.54 % 5.7 %) pour (CdTe) et (CdSe) respectivement.

Les valeurs de la dérivée B_0' calculées pour CdTe et CdSe sont en très bon accord avec les valeurs théoriques rapportés dans les références [17] avec une erreur relative inférieure à 6%.

La variation de la constante de réseau $a_0(x)$ obtenus pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ pour différentes concentration (x) sont représentées sur la figure (III.4), notons que lorsqu'on varie x de $x=0$ (CdTe) à $x=1$ (CdSe), le paramètre de maille diminue d'une façon monotone de (6.422\AA à 6.065\AA). Cette décroissance est due à la taille de l'atome de tellure (Te) qui est plus élevée que celle de l'atome de sélénium Se.

Généralement, dans les alliages ternaires, la dépendance du gap d'énergie en fonction de la composition x est supposée adapter à une forme quadratique simple [18]

$$E_x = E_A + (E_B - E_A - b) x + bx^2 \dots\dots\dots(\text{III.4})$$

Ou E_A et E_B sont des gaps des énergies des composés purs (CdTe) et (CdSe), b est connu sous le nom, paramètre de bowing [20.21.22]. En utilisant la forme fonctionnelle ci-dessus a_{0z} nous obtenons :

$$a_0(x) = 6.423 - 0.14x - 0.22x^2 \dots\dots\dots(\text{III.5})$$

a_0 est exprimé en \AA .

On signale une faible valeur de paramètre de courbure égale à $b=-0.22\text{\AA}$. Dans la figure (III.4), on observe une faible déviation à loi de mélange de Vegard (approximation linéaire). En plus, Les valeurs de a_0 calculées pour CdTe (6.422\AA) et CdSe (6.065\AA) sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales [13] (6.481 et 6.077\AA) respectivement et les valeurs théoriques [11] avec une erreur relative inférieure à 1%. La déviation de la Loi de Vegard est due au désaccord des paramètres de maille entre les composés de base formant des alliages ternaires.

La dépendance de la composition du facteur de compressibilité B_0 est tracée dans la figure (III.5). On note que B_0 augmente d'une façon monotone et non linéaire avec l'augmentation de la

concentration x de Se en allant de $x=0$ (CdTe) à $x=1$ (CdSe). Ceci suggère que l'alliage d'intérêt devient plus compressible dans la mesure où le contenu de Se devient plus grand. En employant une forme semblable de l'équation (III.4) pour B_0 , on obtient :

$$B_0(x) = 45.2 - 0.89x + 11.51 x^2 \dots\dots\dots(III.6)$$

B_0 est exprimé en GPa.

Comme le facteur de compressibilité B_0 des matériaux cristallins donne la mesure de la rigidité, on peut noter que pour le module de rigidité de CdTe est inférieure à celle de CdSe, donc le Composé CdTe est moins rigide que celui de CdSe.

III.1.3.2. Phase wurtzite

Les paramètres du réseau a_0 obtenus pour CdTe (4.48\AA) et CdSe (4.266\AA) sont très proches des valeurs obtenues dans les références [11] dans le cas CdTe et CdSe [18] avec une erreur relative égale 1.1% et 0.56% respectivement. Les valeurs de c_0 calculées pour CdTe (7.366\AA) et CdSe (6.974\AA) sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans la référence [11] (7.41\AA et 6.60\AA) respectivement avec une erreur relative évaluée à 0.6% pour CdTe et 5% pour CdSe.

Les rapports c/a sont en très bon accord avec les valeurs obtenues dans la référence [11], avec une erreur relative évaluée à 0.5% pour CdTe et 0.08% pour CdSe.

De même nos résultats pour les paramètres internes u , sont en très bon accord avec une incertitude relative à (0.1% pour CdTe) et (0.4% pour CdSe) par rapport à la valeur trouvée par la référence [11] et les valeurs expérimentales [18] pour CdSe avec une incertitude relative inférieure à 0.1%.

Pour les modules de compressibilités, nos calculs pour le CdTe (46.362 GPa) et le CdSe (56.449 GPa) sont très proches avec les valeurs théoriques rapportées dans la référence [19] avec une incertitude relative inférieure à 3%, et avec les données expérimentales [10] avec une incertitude relative inférieure à 10%.

Les variations des constantes de réseau a_0 et c_0 à l'équilibre thermodynamique, de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ sont illustrées dans la figure (III.4) pour a_0 et la figure (III.6) pour c_0 pour différentes concentration x dans la phase wurtzite. Les paramètres de maille a_0 et c_0 diminuent d'une façon monotone de (4.48\AA à 4.266\AA) pour a_0 , et (7.366\AA à 6.974\AA) pour c_0 . Tandis que pour u ce n'est pas le cas, où la variation est non monotone. Elle diminue lorsqu'on passe d'abord

de $x = 0$ à $x = 0.2$, alors qu'il augmente légèrement à partir de $x = 0.2$ jusqu'à $x = 0.6$ puis il augmente rapidement à partir de $x = 0.6$ jusqu'à $x = 1$ (voir la figure (III.7)). On a obtenu une relation analytique quadratique du paramètre de maille de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ donnée par la relation suivante:

$$a_0(x) = 4.48 - 0.11x - 0.10x^2 \quad (\text{Å}) \dots \dots \dots (III.7)$$

Et

$$c_0(x) = 7.36 - 0.19x - 0.20x^2 \quad (\text{Å}) \dots \dots \dots (III.8)$$

Les paramètres a_0 et c_0 sont exprimés en Å. Les termes quadratiques dans les équations (III.7) et (III.8) sont désigné sous le nom des paramètres de bowing des constantes de réseaux. Les valeurs indiquent que ces deux paramètres présentent un faible écart à la linéarité (c'est-à-dire de faibles facteurs de désordre ou ce qu'on appelle fréquemment bowing). On peut expliquer ce comportement par le fait que les paramètres cristallins des composés binaires constituant l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ sont très voisins et par conséquent lors de la formation de l'alliage, le désordre est amoindri.

La dépendance du facteur de compressibilité en x de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, est tracée sur la figure (III.5). On note que B_0 augmente d'une façon monotone avec la concentration x de Se en allant de 0 (CdTe) à 1 (CdSe), en utilisant la forme de fonction de l'équation (III.4), B_0 peut être donné par :

$$B_0(x) = 46.48 + 1.87x + 7.93 x^2 \quad (\text{GPa}) \dots \dots \dots (III.9)$$

Notons que pour les deux phases :

- 1/ Les paramètres de réseau a_0 calculés dans l'approche LDA sont très proches des valeurs expérimentales et diminuent avec l'augmentation x de Se dans les deux phases (zinc blende et wurtzite).
- 2/ le facteur de compressibilité pour la phase zinc blende et la phase wurtzite pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ sont presque les mêmes avec une erreur relative inférieure à 2.5%. Nous remarquons que la compressibilité de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ augmente avec l'augmentation x de Se.

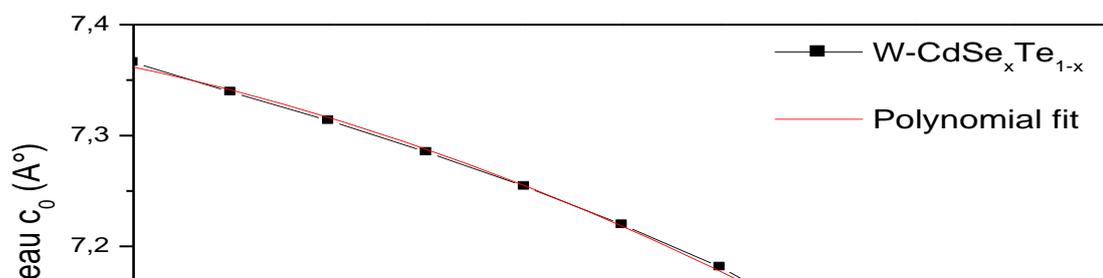


Figure III.6: La dépendance de paramètre de maille c_0 en x de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase wurtzite.

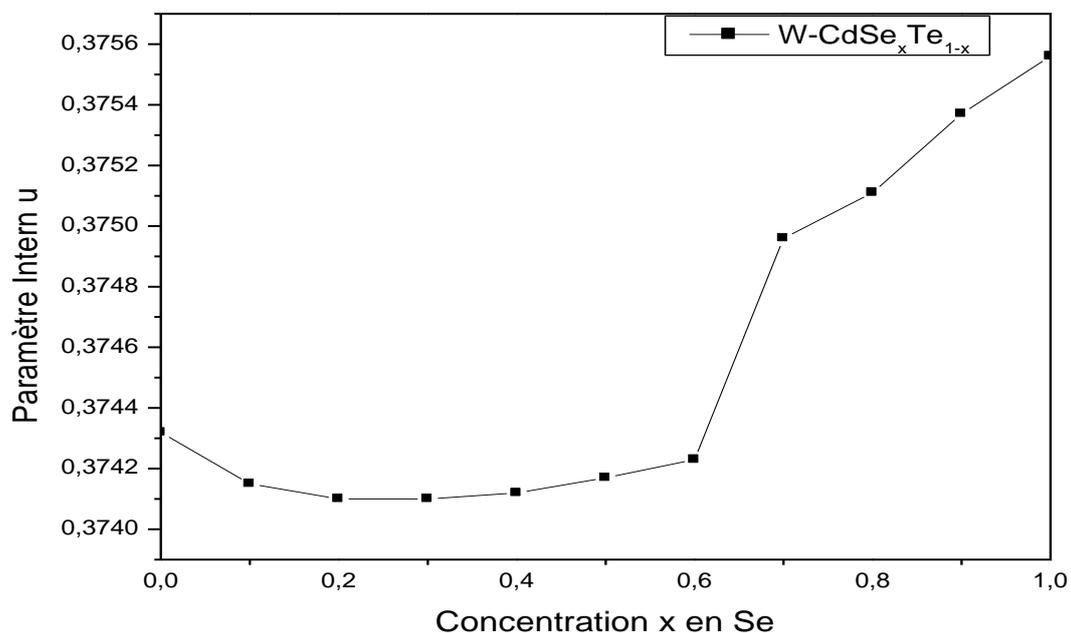


Figure III.7: La dépendance de paramètre interne u en x de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase wurtzite.

III.2. Propriétés électroniques de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$

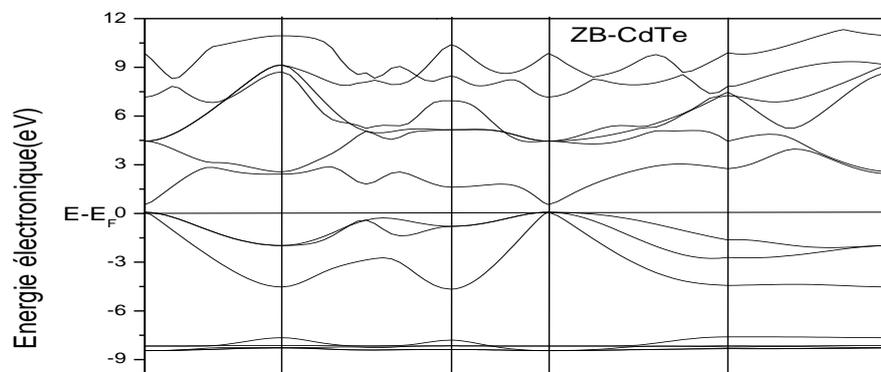
III.2.1. Introduction

Dans cette partie, nous sommes intéressés au calcul des structures de bandes relatives de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en considérant les paramètres de maille à l'équilibre, obtenus par la méthode LDA. Les calculs ont été réalisés le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin dans le but de déterminer les valeurs des gaps énergétiques de ces matériaux. Les calculs ont été effectués en utilisant les approximations du Cristal Virtuel VCA.

III.2.2. La structure de bande de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite

Les figures (III.8) et (III.9) montrent les structures de bandes électroniques de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ pour $x=0, 0.5, 1$, dans les deux phases zinc blende et wurtzite respectivement, calculées le long des différentes directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin avec l'approximation du Cristal Virtuel VCA. Le maximum de la bande de valence est pris comme origine des énergies. Nous constatons que les bandes de conduction de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ pour $X=0, 0.5, 1$ sont plus dispersées que les bandes de Valence, cela est dû au fait que les électrons des bandes de conduction sont plus libres (délocalisés).

d'après ces deux figures (III.8) et (III.9), on remarque la valeur maximale de la bande de valence pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ pour $X=0, 0.5, 1$ est au point (Γ) et que la valeur minimale de la bande de conduction est ainsi au point (Γ), c'est-à-dire que les composés CdTe, CdSe et l'alliage $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ont des gaps directs $E(\Gamma-\Gamma)$, Les gaps énergétiques directs obtenus dans les deux phases zinc blende et wurtzite sont respectivement $E_r^\Gamma = 0.470$ eV et $E_r^\Gamma = 0.668$ eV pour CdTe, $E_r^\Gamma = 0.295$ eV et $E_r^\Gamma = 0.392$ eV pour CdSe, $E_r^\Gamma = 0.148$ eV et $E_r^\Gamma = 0.400$ eV pour l'alliage $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.



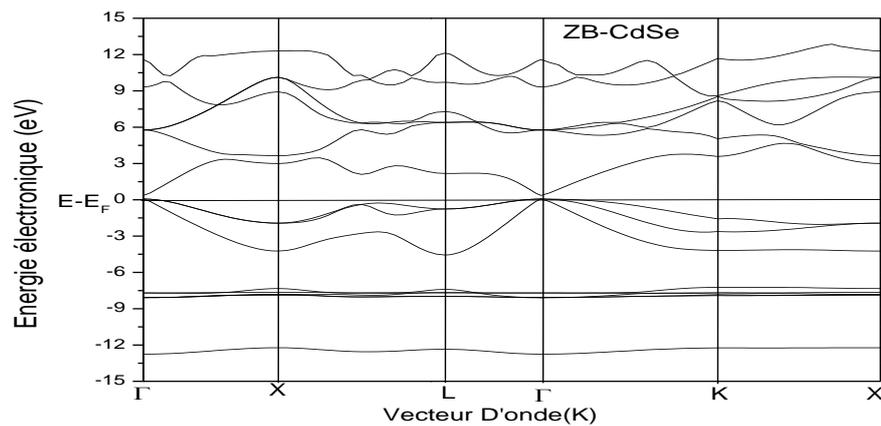
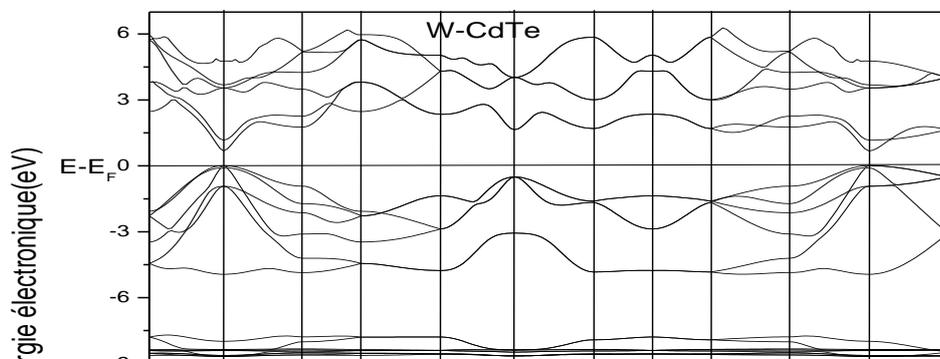


Figure III.8 : Structures de bandes de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende pour $x=0, 0.5, 1$.



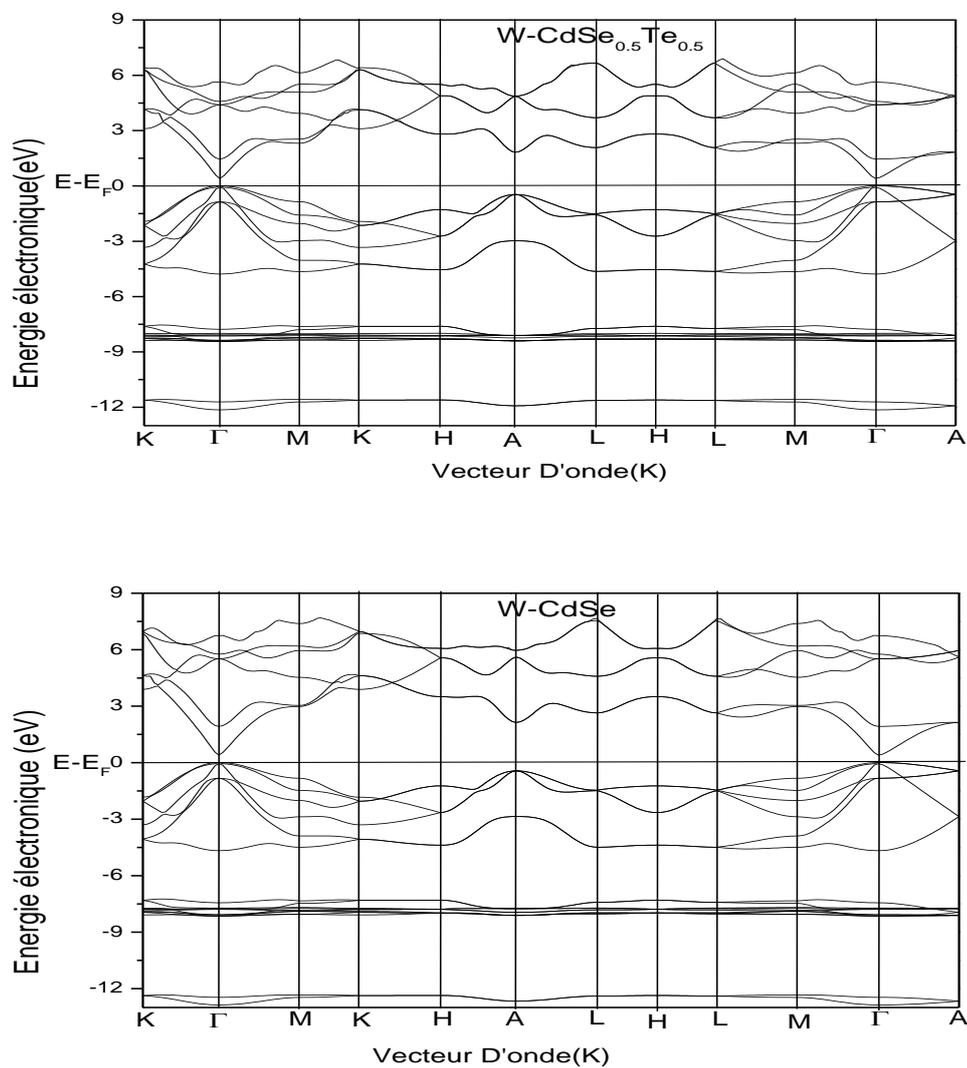


Figure III.9 : Structures de bandes de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase wurtzite pour

$x=0, 0.5, 1.$

III.2.3. Gap d'énergie

III.2.3.1. Phase zinc blende

Sur la figure (III.10), nous avons représenté la variation des différents gaps d'énergies directs E_r^r et indirects E_r^X , E_r^L de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x de Se variant de 0 à 1 en utilisant l'approximation du VCA. Les courbes en traits pleins indiquent les ajustements quadratiques des moindres carrés de nos résultats selon les relations suivantes :

$$E_r^r(\text{eV}) = 0.460 - 1.099x + 0.937x^2 \dots\dots\dots(\text{III.10})$$

$$E_r^X(\text{eV}) = 2.343 - 0.037x + 0.629x^2 \dots\dots\dots(\text{III.11})$$

$$E_r^L(\text{eV}) = 1.541 - 0.279x + 0.856x^2 \dots\dots\dots(\text{III.12})$$

On constate sur cette figure, le gap fondamental E_r^r pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ diminue en fonction de la concentration x de Se, par contre le gap indirect E_r^X et E_r^L augmente en fonction de la concentration x de Se.

On remarque aussi que la variation du gap indirect E_r^X en fonction de la concentration x de Se est plus grande par rapport à la variation de gap indirect E_r^L en fonction de la concentration x de Se pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende. Les calculs des gaps directs et indirects en fonction de la composition x de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende sont consignés dans les tableaux (III.3).

Tableau : III.3. Gaps énergétiques de l'alliage ternaires $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende.

Matériaux	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	$\Gamma \rightarrow X$	$\Gamma \rightarrow L$
CdTe	0.470 ¹	2.352 ¹	1.549 ¹
	1.61 ² [28], 1.60 ² [35]	2.441 ³ [17]	1.65 ³ [17]
	0.60 ³ [29], 0.568 ³ [17],	2.37 ³ [29]	1.64 ³ [29]
	0.6 ³ [30], 0.8 ³ [31] ,	2.43 ³ [34]	1.70 ³ [34]
	0.5 ³ [32,11],		
	0.566 ³ [29], 0.583 ³ [33], 0.65 ³ [34]		
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	0.356 ¹	2.342 ¹	1.517 ¹
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	0.271 ¹	2.354 ¹	1.513 ¹
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	0.211 ¹	2.384 ¹	1.531 ¹
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	0.170 ¹	2.428 ¹	1.566 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	0.148 ¹	2.484 ¹	1.618 ¹
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	0.143 ¹	2.551 ¹	1.685 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	0.154 ¹	2.629 ¹	1.768 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	0.183 ¹	2.719 ¹	1.867 ¹
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	0.230 ¹	2.819 ¹	1.983 ¹
CdSe	0.295 ¹	2.930 ¹	2.115 ¹
	1.90 ² [28]	2.927 ³ [17]	2.42 ² [17]
	0.374 ³ [17],0.36 ³ [11]		
	0.50 ³ [28]		

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

Les valeurs de gap d'énergie direct $E(\Gamma-\Gamma)$ calculées pour CdTe (0.470 eV) et CdSe (0.295 eV) en utilisant la LDA sont en accord avec les valeurs des autres calculs utilisant la même approximation [11]. Ces valeurs de gap sont sous-estimées par rapport aux données

expérimentales [28], avec une erreur relative égale 54% pour CdTe et 77% pour CdSe. Ceci est normal puisque la LDA est connue qu'elle sous-estime le gap d'énergie [37,38].

Notons aussi que le gap E_{Γ}^f est toujours le plus petit pour toutes les concentrations variant de 0 à 1, donc l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ reste à gap direct pour $0 \leq x \leq 1$.

En effet d'une manière générale, le gap d'un alliage AB_xC_{1-x} est décrit en termes de gap de composés binaires AB et AC, E_{AB} et E_{AC} par la formule :

$$E_g = x E_{AB} + (1-x) E_{AC} - x(1-x) b \dots \dots \dots (III.13)$$

Où la courbure b est généralement connue sous le nom de " paramètre de bowing ". Dans le tableau (III.4). Nous avons présenté les différents gaps Γ - Γ , Γ -X, Γ -L.

Tableau : III.4. Paramètre de bowing optique de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite.

Paramètre de bowing	Phase de Zinc blende	Phase wurtzite
B_{Γ}	0.937	0.521
b_X	0.629	-
b_L	0.856	0.361
b_M	-	0.261
b_K	-	0.321

D'après le tableau (III.4) la valeur de paramètre de bowing b_X dans la phase zinc blende est la plus petite, par contre le bowing d'énergie au point Γ et L sont les plus grands.

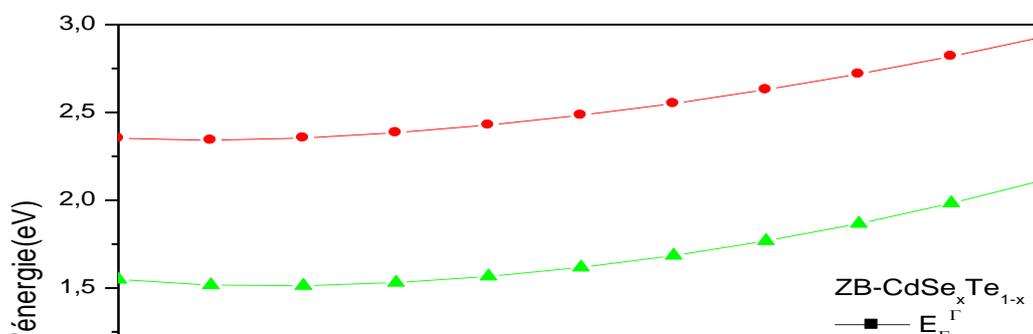


Figure III.10: Variation de gap énergétique de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase zinc blende.

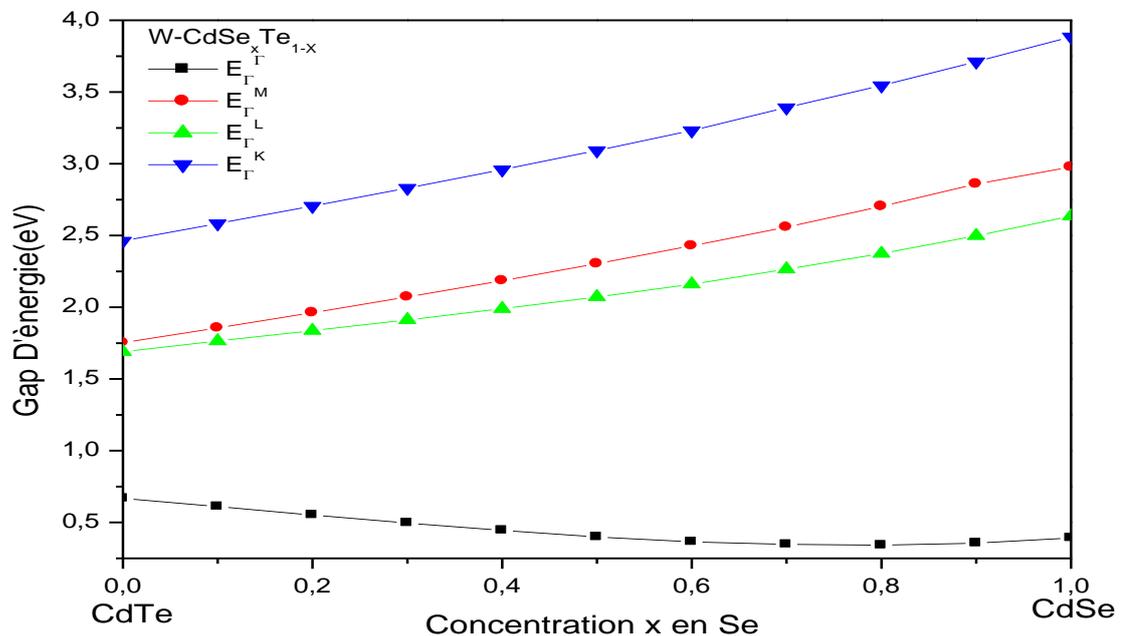


Figure III.11: Variation de gap énergétique de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la wurtzite.

III.2.3.2. Phase wurtzite

La figure (III.11) représente la variation des gaps d'énergie E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^K , E_{Γ}^M et E_{Γ}^L dans l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x de Se. Cette figure confirme le fait que l'alliage

possède un gap d'énergie direct E_r^r et une diminution avec l'augmentation de la composition x de Se, par contre les gaps d'énergie indirectes E_r^k , E_r^M et E_r^L augmentent en allant de CdTe à CdSe.

Toujours nous remarquons que les valeurs des gaps énergétiques obtenues pour CdTe (0.668eV) et CdSe (0.392eV) par l'approximation VCA sont sous-estimées par rapport les données expérimentales rapportés dans la référence [10] avec une erreur relative égale 52% pour CdTe et 77% pour CdSe (voir tableau III.5). Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT. La DFT étant une théorie exacte de l'état fondamentale, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle le gap qui fait intervenir des états excités.

Nous avons fait une interpolation quadratique pour les gaps E_r^r, E_r^M, E_r^L et E_r^K en fonction de la concentration x de Se, par la méthode des moindres carrés suivants :

$$E_r^r(\text{eV}) = 0.685 - 0.831x + 0.521x^2 \dots \dots \dots \text{(III.14)}$$

$$E_r^M(\text{eV}) = 1.755 - 0.973x + 0.261x^2 \dots \dots \dots \text{(III.15)}$$

$$E_r^L(\text{eV}) = 1.702 + 0.562x + 0.361x^2 \dots \dots \dots \text{(III.16)}$$

$$E_r^K(\text{eV}) = 2.469 - 1.093x + 0.321x^2 \dots \dots \dots \text{(III.17)}$$

Les termes quadratiques des équations (III.14), (III.15), (III.16) et (III.17) représentent les paramètres de bowing des gaps d'énergie E_r^r, E_r^M, E_r^L et E_r^K respectivement. On note que le bowing se comporte différemment pour les gaps d'énergie E_r^r, E_r^M, E_r^L et E_r^K , le gap d'énergie E_r^r montre un bowing plus grand, et le bowing du gap d'énergie E_r^M est le plus petit. Par contre le bowing d'énergie E_r^L et E_r^K est presque le même. (Voir tableau III.4)

Tableau : III.5. Gaps énergétiques de l'alliage ternaires $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase wurtzite.

Matériaux	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	$\Gamma \rightarrow M$	$\Gamma \rightarrow L$	$\Gamma \rightarrow K$
CdTe	0.668 ¹ 1.43 ² [10] 0.42 ³ [37] 0.38 ³ [11]	1.753 ¹	1.690 ¹	2.462 ¹
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	0.611 ¹	1.856 ¹	1.764 ¹	2.583 ¹
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	0.552 ¹	1.963 ¹	1.837 ¹	2.706 ¹
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	0.496 ¹	2.072 ¹	1.912 ¹	2.831 ¹
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	0.444 ¹	2.185 ¹	1.990 ¹	2.959 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	0.400 ¹	2.303 ¹	2.072 ¹	3.093 ¹
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	0.365 ¹	2.429 ¹	2.161 ¹	3.231 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	0.347 ¹	2.558 ¹	2.266 ¹	3.392 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	0.342 ¹	2.704 ¹	2.374 ¹	3.545 ¹
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	0.357 ¹	2.859 ¹	2.498 ¹	3.712 ¹
CdSe	0.392 ¹ 1.75 ² [10] 0.53 ³ [36] 0.41 ³ [11]	2.977 ¹	2.635 ¹	3.886 ¹

¹Nos calculs avec LDA²Expériences³Autres calculs

III.3. Propriétés élastiques et piézoélectriques et mécaniques de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$

III.3.1. Propriétés élastiques

III.3.1.1. Introduction

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leur dimensions et leur formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de HOOK. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques [48].

Il existe plusieurs méthodes de premier principe pour obtenir les constantes élastiques, la plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [69] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulière pour obtenir les constantes élastiques.

Récemment, Hamman et al. [70] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculées à l'aide de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT).

Les deux méthodes précédentes ont montrés leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement.

Les constantes élastiques calculées dans le présent travail sont obtenues par la méthode de Hamman implémentée dans le code Abinit.

III.3.1.2. Calcul des Propriétés élastiques de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$

III.3.1.2.1. Dans la phase zinc blende

Il est bien connu qu'un cristal cubique a seulement trois constantes élastiques indépendantes qui sont C_{11} , C_{12} et C_{44} . C_{11} offre une résistance à la compression unidirectionnelle, C_{12} est le module de dilatation lors de la compression, et C_{44} reflète la résistance à la déformation de cisaillement.

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} obtenues pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la structure zinc blende sont reportées dans le tableau (III.6). Ce tableau contient également les données expérimentales disponibles et les valeurs théoriques. On note que pour le CdTe ($x=0$) l'accord entre nos résultats et les données expérimentales rapportés dans la référence [39] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 10%. En termes de calculs théoriques nos résultats notamment pour les C_{11} et C_{12} sont en très bon accord avec ceux de Korozln et al. [40] qui a utilisé la méthode de premiers principes avec de pseudopotentiel combiné avec les ondes planes dans l'approche LDA. Cependant, en comparant avec les résultats de Hannachi et Bouarissa [41] qui ont utilisé la méthode des pseudopotentiels empiriques sous la forme VCA, la différence devient plus large, il est à noter que les valeurs de C_{ij} pour le CdSe sont plus grandes que celles de CdTe. Ceci suggère que le CdSe est mécaniquement plus dure que le CdTe. Pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), en absence des résultats théoriques et expérimentales, nos résultats peuvent servir comme une référence pour des futurs travaux.

Tableau:III.6. Les constantes élastiques et facteur d'anisotropie A pour la structure zinc blende de l'alliage pour $CdSe_xTe_{1-x}$, $0 \leq x \leq 1$

Matériaux	Constant élastique (GPa)			$A = (2C_{44}/C_{11}-C_{12})$
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	
CdTe	57.383 ¹ 53.51 ² [39] 57.30 ³ [40] 62.4 ³ [41],59.0 ³ [17]	39.188 ¹ 36.81 ² [39] 39.63 ³ [40] 27.0 ³ [41],41.8 ³ [17]	21.312 ¹ 19.94 ² [39] 19.04 ³ [40] 25.2 ³ [41],22.3 ³ [17]	2.343 ¹
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	57.169 ¹	39.337 ¹	21.037 ¹	2.359 ¹
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	57.293 ¹	39.748 ¹	20.879 ¹	2.380 ¹
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	57.678 ¹	40.326 ¹	20.822 ¹	2.40 ¹
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	58.318 ¹	41.107 ¹	20.846 ¹	2.422 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	59.168 ¹	42.036 ¹	20.948 ¹	2.445 ¹
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	60.284 ¹	43.176 ¹	21.132 ¹	2.470 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	61.672 ¹	44.522 ¹	21.410 ¹	2.497 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	63.351 ¹	46.103 ¹	21.780 ¹	2.526 ¹
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	65.390 ¹	47.957 ¹	22.273 ¹	2.555 ¹
CdSe	67.805 ¹ 55.4 ³ [25] 65 ³ [42] 88.4 ³ [41]	50.117 ¹ 37.7 ³ [25] 49 ³ [42] 38.3 ³ [41]	22.886 ¹ 18.9 ³ [25] 35.7 ³ [41]	2.588 ¹

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

La dépendance compositionnelle des constantes élastiques, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} est représentée sur la figure (III.12). Notons que les constantes d'intérêt C_{11} et C_{12} augmentent d'une façon monotone et non-linéaire avec l'augmentation de la concentration x de Se. Néanmoins, la valeur de C_{44} est moins sensible à la variation de composition (x), et elle varie de façon monotone avec la concentration x , en allant de $x=0$ (CdTe) à $x=1$ (CdSe). Il est connu que ces paramètres mécaniques sont directement déterminés par la caractérisation de la force de liaison moyenne. Ainsi, l'augmentation du C_{11} est due à l'amélioration de la force d'adhérence avec l'augmentation de concentration x de Se. En outre, les modules de cisaillement C_{44} changent moins avec

l'augmentation de la concentration en Se. Ceci indique que l'amélioration de la résistance d'adhésion a peu d'influence sur la résistance à la déformation de cisaillement.

Cependant, le taux d'augmentation semble être plus grand pour C_{11} . Les expressions analytiques obtenues pour les constantes élastiques en fonction de x sont :

$$C_{11}(x) = 57.41 - 3.39 x + 13.68 x^2 \dots\dots\dots(III.26)$$

$$C_{12}(x) = 39.23 - 0.36 x + 10.43 x^2 \dots\dots\dots(III.27)$$

$$C_{44}(x) = 21.31 - 3.06 x + 4.60 x^2 \dots\dots\dots(III.28)$$

Les termes quadratiques de C_{11} sont plus grands que ceux de C_{12} et C_{44} , en confirmant de ce fait que le taux d'augmentation de C_{11} est plus grand que ceux de C_{12} et C_{44} .

Ces expressions peuvent servir à déterminer les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) de l'alliage ternaire $CdSe_xTe_{1-x}$ à n'importe quelle concentration x .

Pour un système cubique, les critères de stabilité élastiques sont [47] :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \dots\dots\dots(III.29)$$

Nos résultats pour les constantes élastiques répondent à tous ces critères indiquant ainsi que l'alliage d'intérêt sont mécaniquement stable sur toute la gamme de la concentration x de Se.

A partir des constantes élastiques, nous obtenons le paramètre d'anisotropie (A) donné par l'expression suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \dots\dots\dots(III.30)$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. Les valeurs de coefficient d'anisotropie A en fonction de la concentration Se pour l'alliage ternaire $CdSe_xTe_{1-x}$ sont reportées dans le tableau (III.6). On remarque que lorsque la concentration de Se augmente de 0 à 1, le coefficient d'anisotropie *Zener* ($A=C_{44}/C_s'$) augmente de 2.343 (pour $x=0$ CdTe) à 2.588 ((pour $x=1$ CdSe). Selon nos résultats, toutes les anisotropies A de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ sont supérieures à 1, donc l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour la phase zinc blende est anisotrope.

III.3.1.2.2. Dans la phase wurtzite

La structure wurtzite possède cinq constantes élastiques indépendantes qui sont C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44} . Dans le présent travail, les constantes élastiques du matériau en question sont calculées pour diverses compositions x allant de 0 à 1. Nos résultats sont rapportés dans le tableau (III.7), comparés avec des données expérimentales disponibles et des valeurs théoriques précédemment édités dans la littérature. On observe que pour la structure wurtzite le CdTe ($x = 0$), nos résultats sont en concordance avec les données théoriques rapportées par Martin [44]. Cela n'est pas le cas lorsque l'on compare avec les valeurs théoriques rapportées par Yadawa [43] où l'on peut constater qu'à l'exception de C_{11} et C_{44} qui sont en accord avec ceux de la référence [43]. Pour le CdSe ($x = 1$), nos résultats semblent être en accord avec ceux de l'expérience rapportés dans la référence [45] à moins de 8%, et les calculs théoriques rapportés récemment par Sarasamak et al [46] de moins de 10%. En ce qui concerne l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), en absence des résultats expérimentaux et théoriques, nos résultats peuvent servir comme une référence pour des futurs travaux.

On définit B comme la variation relative de l'axe c comme fonction de la déformation de l'axe a , ainsi $\frac{1}{B}$ indique l'anisotropie de compressibilité linéaire le long de l'axe c par rapport l'axe a , une valeur de $\frac{1}{B}$ d'égale 1.0 implique la compressibilité isotrope. Elle peut être écrite sous la forme [49] suivante :

$$\frac{1}{B} = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}} \dots \dots \dots (III. 31)$$

Selon nos résultats (voir le tableau.III.7), toutes les anisotropies de la compressibilité linéaire sont supérieures à 1. Néanmoins, on peut noter que pour le CdSe, l'anisotropie de compressibilité linéaire est inférieure à celle de CdTe. Ainsi, en allant de CdTe ($x = 0$) à CdSe ($x = 1$), le matériau d'intérêt tend à avoir une compressibilité isotrope en particulier pour des concentrations plus élevées en Se.

La variation des constantes élastiques comme une fonction de la composition x pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase wurtzite est représentée sur la figure (III.13). Il est à noter que, sauf pour le C_{44} , tout le reste des C_{ij} augmentent avec l'augmentation de la composition x . L'augmentation est monotone et non linéaire. La constante élastique C_{44} diminue avec l'augmentation de x en Se. Le comportement de C_{44} est aussi monotone. En outre, on peut noter que les constantes élastiques de CdSe sont plus grandes que celles de CdTe. Ceci suggère que

CdSe est mécaniquement plus dure que CdTe. Pour toutes les compositions x d'intérêt, les valeurs de C₄₄ sont inférieures à celles de C₁₁ et C₃₃. Cela reflète la faible résistance à la déformation de cisaillement par rapport aux déformations de compression.

Tableau:III.7. Les constantes élastiques et anisotropie de compressibilité linéaire pour la structure wurtzite de l'alliage CdSexTe1-x pour 0 ≤ x ≤ 1

Matériaux	Constant élastique (GPa)					
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	1/B
CdTe	68.929 ¹	38.088 ¹	30.819 ¹	81.102 ¹	13.169 ¹	1.11 ¹
	63.96 ³ [43]	15.71 ³ [43]	13.66 ³ [43]	65.70 ³ [43]	16.38 ³ [43]	
	62.2 ³ [44]	35.9 ³ [44]	29.1 ³ [44]	68.9 ³ [44]	13.1 ³ [44]	
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	69.040 ¹	38.624 ¹	31.425 ¹	81.474 ¹	13.063 ¹	1.12 ¹
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	69.311 ¹	39.262 ¹	32.093 ¹	81.754 ¹	12.980 ¹	1.12 ¹
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	69.721 ¹	40.014 ¹	32.865 ¹	82.137 ¹	12.908 ¹	1.12 ¹
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	70.247 ¹	40.820 ¹	33.685 ¹	82.595 ¹	12.858 ¹	1.12 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	70.939 ¹	41.725 ¹	34.600 ¹	83.213 ¹	12.833 ¹	1.12 ¹
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	71.851 ¹	42.755 ¹	35.638 ¹	84.048 ¹	12.846 ¹	1.12 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	73.146 ¹	44.003 ¹	36.791 ¹	84.492 ¹	12.947 ¹	1.09 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	74.678 ¹	45.384 ¹	38.144 ¹	85.796 ¹	13.068 ¹	1.08 ¹
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	76.542 ¹	46.960 ¹	39.681 ¹	87.383 ¹	13.246 ¹	1.07 ¹
CdSe	78.881 ¹	48.810 ¹	41.482 ¹	89.475 ¹	13.507 ¹	1.07 ¹
	74.1 ² [45]	45.2 ² [45]	39.3 ² [45]	83.6 ² [45]	13.17 ² [45]	
	80 ³ [46]	47 ³ [46]	40 ³ [46]	92 ³ [46]	15 ³ [46]	

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

Nos résultats concernant les C_{ij} sont ajustés par une procédure des moindres carrés et ils sont donnés par les expressions analytiques suivantes:

$$C_{11}(x) = 69.14 - 2.31x + 11.79x^2 \dots \dots \dots (III.32)$$

$$C_{12}(x) = 38.19 + 3.62x + 6.86x^2 \dots \dots \dots (III.33)$$

$$C_{13}(x) = 30.93 + 4.24x + 6.19x^2 \dots \dots \dots (III.34)$$

$$C_{33}(x) = 81.41 - 0.84x + 8.46x^2 \dots \dots \dots (III.35)$$

$$C_{44}(x) = 13.21 - 1.75x + 2.00x^2 \dots \dots \dots (III.36)$$

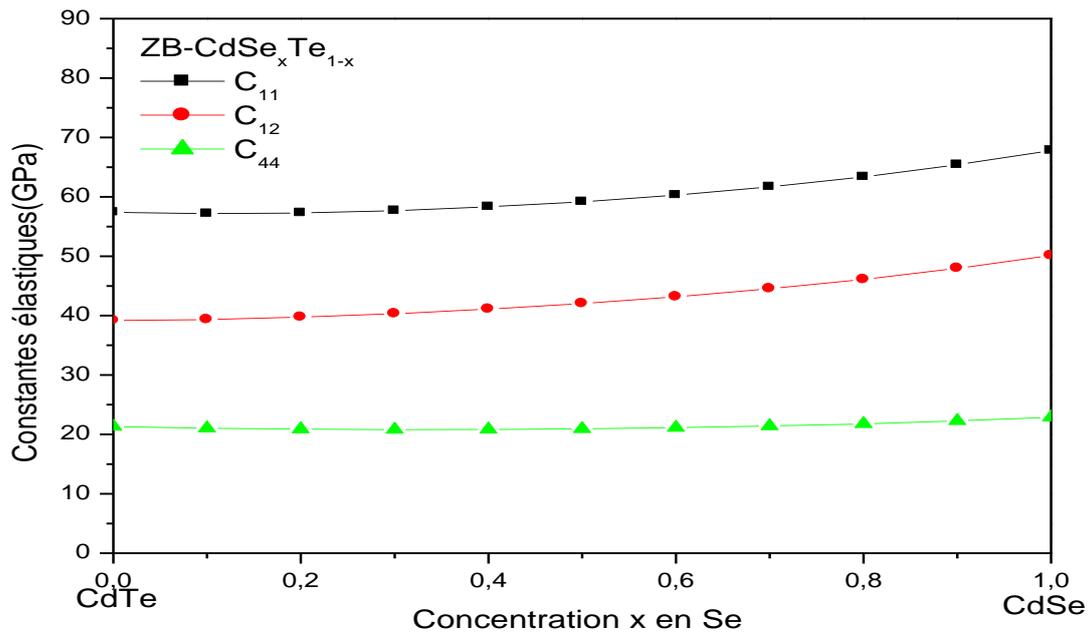


Figure III.12: Variation de constantes élastiques C_{ij} de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase zinc blende.

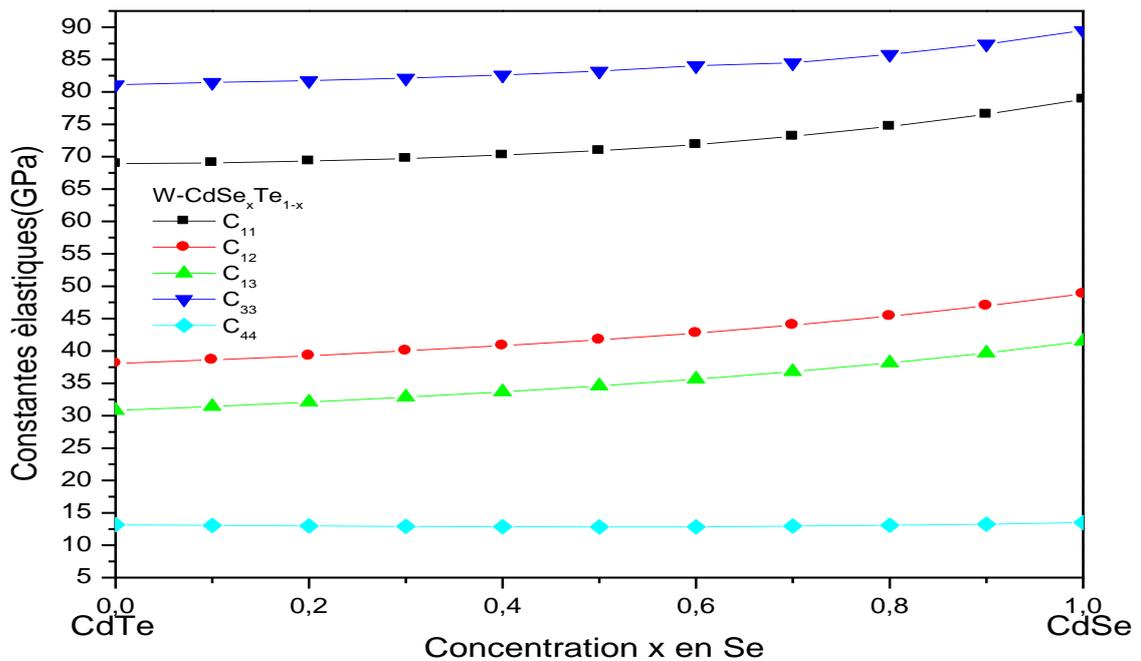


Figure III.13: Variation de constantes élastiques C_{ij} de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase wurtzite.

A partir du tableau (III.7), nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [50] (l'équation III.37) indiquant ainsi que l'alliage d'intérêt est mécaniquement stable sur toute la gamme de la concentration x de Se.

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{12} + C_{33}) > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \dots \dots \dots (III.37)$$

III.3.2. Propriétés piézoélectriques

III.3.2.1. Calcul des propriétés piézoélectriques de l'alliage ternaire

$CdSe_xTe_{1-x}$

III.3.2.1.1. Dans la phase zinc blende

La constante piézoélectrique e_{ij} obtenue pour l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la structure zinc blende est reportée dans le tableau (III.8). Notons qu'en absence des résultats théoriques et expérimentaux, nos résultats sont des prédictions et peuvent servir comme références.

Tableau : III.8. Les constantes piézoélectriques pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$.

Material	e_{41}
CdTe	0.701
$CdSe_{0.1}Te_{0.9}$	0.713
$CdSe_{0.2}Te_{0.8}$	0.727
$CdSe_{0.3}Te_{0.7}$	0.741
$CdSe_{0.4}Te_{0.6}$	0.756
$CdSe_{0.5}Te_{0.5}$	0.772
$CdSe_{0.6}Te_{0.4}$	0.789
$CdSe_{0.7}Te_{0.3}$	0.807
$CdSe_{0.8}Te_{0.2}$	0.826
$CdSe_{0.9}Te_{0.1}$	0.847
CdSe	0.869

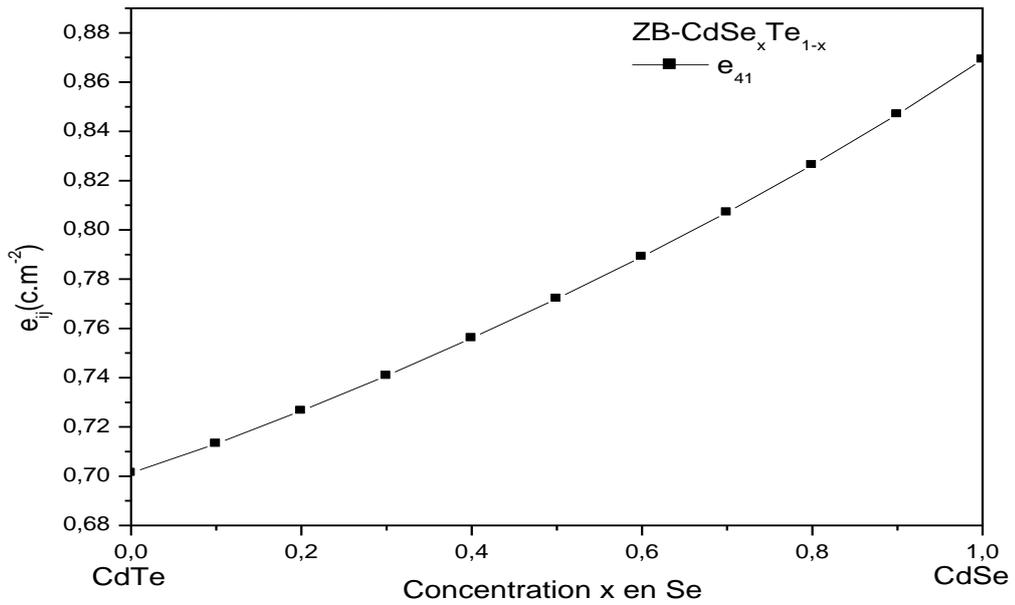


Figure III.14: Variation de constantes piézoélectriques e_{ij} de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase zinc blende

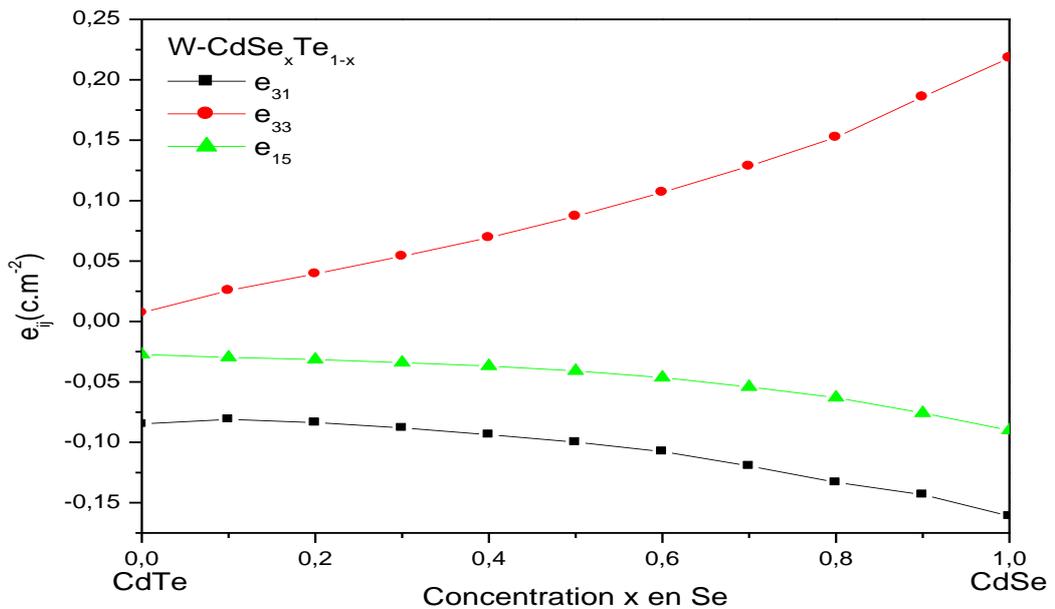


Figure III.15: Variation de constantes piézoélectriques e_{ij} de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase wurtzite.

Dans la figure (III.14), nous avons représenté la variation de la constante piézoélectrique e_{41} en fonction de la concentration x de Se. Notons que La constante piézoélectrique e_{41} augmente d'une façon monotone et non linéaire avec l'augmentation de x allant de $x = 0$ (CdTe) à $x = 1$ (CdSe). Ces variations de la constante piézoélectrique e_{41} en fonction de la concentration sont interpolées par les polynômes suivantes:

$$e_{41} = 0.701 + 0.115x + 0.05x^2 \dots\dots\dots(III.38)$$

II.3.2.1.2. Dans la phase wurtzite

Les Semi-conducteurs tétraédriques de type II-VI sont des matériaux piézoélectriques qui ont attiré l'attention de plusieurs études [51]. Les trois constantes piézoélectriques indépendantes non nuls à savoir e_{31} , e_{33} et e_{15} dans la phase wurtzite (hexagonale) caractérisent les tenseurs piézoélectriques complets des cristaux. Les constantes e_{ij} calculées sont énumérées dans le tableau (III.9) et comparées avec d'autres travaux, qui ne sont pas disponibles que pour le CdSe [52].

Tableau : III.9. Les constantes piézoélectriques pour la structure wurtzite de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$.

Material	Les piézoélectriques		
	e_{31}	e_{33}	e_{15}
CdTe	-0,085 ¹	0,007 ¹	-0,027 ¹
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	-0,081 ¹	0,026 ¹	-0,030 ¹
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	-0,084 ¹	0,039 ¹	-0,032 ¹
CdSe _{0.30} Te _{0.70}	-0,088 ¹	0,054 ¹	-0,034 ¹
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	-0,094 ¹	0,069 ¹	-0,037 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	-0,0100 ¹	0,087 ¹	-0,041 ¹
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	-0,108 ¹	0,107 ¹	-0,046 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	-0,120 ¹	0,129 ¹	-0,054 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	-0,133 ¹	0,152 ¹	-0,063 ¹
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	-0,143 ¹	0,186 ¹	-0,076 ¹
CdSe	-0,161 ¹ -0.160 ² [52]	0,218 ¹ 0.347 ² [52]	-0,090 ¹ -0.138 ² [52]

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

Notons que pour le CdSe, nos calculs de e_{31} sont en excellent accord avec celle rapportée dans la référence [52]. En outre, l'accord entre notre résultat de e_{15} et celle rapportée dans la référence [52] est raisonnable. Cependant, pour nos calculs de e_{33} on signale une différence avec celle rapportée dans la référence [52]. Compte tenu des incertitudes expérimentales bien connues dans la mesure des constantes piézoélectriques. On peut conclure que nos résultats sont en accord raisonnable avec l'expérience [52].

La variation des constantes piézoélectriques en fonction de la composition de l'alliage ternaire $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la structure wurtzite est représentée sur la figure (III.15). Nous observons une diminution des deux constantes piézoélectriques e_{31} et e_{15} quand x augmente en allant de 0 à 1. La situation est différente pour e_{33} qui augmente avec l'augmentation x en Se.

La variation de toutes les constantes piézoélectriques se comporte d'une façon monotone et non linéaire. Il est intéressant de noter que, le e_{33} de CdSe est plus grand que celui de CdTe. Ceci est étroitement lié à la différence de la polarisabilité électrique entre les atomes Se et Te. Une autre tendance intéressante est la relation entre la nature chimique de l'anion et la constante piézo-électrique. L'ajustement de nos données par une procédure des moindres carrés donne les expressions analytiques suivantes :

$$e_{31} = -0.083 + 0.011x - 0.089x^2 \dots\dots\dots(III.39)$$

$$e_{33} = 0.013 + 0.096x + 0.106x^2 \dots\dots\dots(III.40)$$

$$e_{51} = -0.030 + 0.013x - 0.071x^2 \dots\dots\dots(III.41)$$

III.3.3. Propriétés mécaniques

III.3.3.1. Calcul des propriétés mécaniques de l'alliage ternaire $CdSe_xTe_{1-x}$

La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B , les modules d'Young E et le module de cisaillement G , ainsi que le coefficient de poisson ν , qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

Pour le cas de la structure cubique le module de cisaillement G, le module d'Young E, et le coefficient de poisson ν ont été calculé à partir des formules ci-dessous : [53 ,54]

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \dots\dots\dots (III.42)$$

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \dots\dots\dots (III.43)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \dots\dots\dots (III.44)$$

Pour la structure Hexagonale :

$$B_V = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9 \quad , \quad B_R = \frac{C^2}{M} \dots\dots\dots (III.45)$$

$$G_V = (M + 12C_{44}) + 6(C_{11} - C_{12})/30 \dots\dots\dots (III.46)$$

$$G_R = \left(\frac{5}{2}\right) \frac{C^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + C^2 (C_{44} + C_{66})} \dots\dots\dots (III.47)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \dots\dots\dots (III.48)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \dots\dots\dots (III.49)$$

$$C_{66} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \dots\dots\dots (III.50)$$

Le comportement élastique du matériau dépend du module de compression B et du module de cisaillement G et ceci en utilisant les approximations de Voigt (V) et de Reuss (R) qui se présente comme suit :

$$G = \frac{1}{2} + (G_R + G_V) \dots\dots\dots (III.51)$$

$$B = \frac{1}{2} (B_R + B_V) \dots\dots\dots (III.52)$$

Le module de Young E et le coefficient de poisson ν , dépendent des valeurs de B et G calculées précédemment sont définies par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \dots\dots\dots (III.53)$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \dots\dots\dots (III.54)$$

Les constantes de lames (λ et μ)

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \dots\dots\dots(III.55)$$

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \dots\dots\dots(III.56)$$

Les résultats obtenus sont représentées dans le tableau (III.10) et (III.11) pour les deux phases zinc blende et wurtzite respectivement.

Tableau III.10. Le facteur de compressibilité B_0 , module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν , les constantes de lames (λ et μ) et le rapport B/G pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$.

Matériaux	B_0 (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	λ (GPa)	μ (GPa)	B/G
CdTe	45.253 ¹	15.146 ¹	40.877 ¹	0.3494 ¹	35.156 ¹	15.146 ¹	2.99 ¹
		15.2 ³ [17]	41.2 ³ [17]	0.355 ³ [17]			
		14.1 ³ [39]	38.2 ³ [39]				
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	45.281 ¹	14.908 ¹	40.300 ¹	0.3517 ¹	35.342 ¹	14.908 ¹	3.04 ¹
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	45.597 ¹	14.744 ¹	39.929 ¹	0.3541 ¹	35.767 ¹	14.744 ¹	3.10 ¹
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	46.11 ¹	14.656 ¹	39.755 ¹	0.3563 ¹	36.339 ¹	14.656 ¹	3.14 ¹
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	46.844 ¹	14.618 ¹	39.723 ¹	0.3587 ¹	37.098 ¹	14.618 ¹	3.21 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	47.747 ¹	14.634 ¹	39.833 ¹	0.3610 ¹	37.991 ¹	14.634 ¹	3.27 ¹
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	48.879 ¹	14.703 ¹	40.090 ¹	0.3633 ¹	39,077 ¹	14.703 ¹	3.32 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	50.236 ¹	14.834 ¹	40.515 ¹	0.3656 ¹	40.349 ¹	14.834 ¹	3.39 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	51.853 ¹	15.022 ¹	41.097 ¹	0.3679 ¹	41.838 ¹	15.022 ¹	3.45 ¹
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	53.768 ¹	15.291 ¹	41.901 ¹	0.3701 ¹	43.574 ¹	15.291 ¹	3.52 ¹
CdSe	6.065 ¹	15.633 ¹	42.908 ¹	0.3723 ¹	45.591 ¹	15.633 ¹	3.58 ¹
		13.3 ³ [17]	36.8 ³ [17]	0.383 ³ [17]			

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

Tableau III.11. Le facteur de compressibilité B_0 , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν , les constantes de lames (λ et μ) et le rapport B/G pour la structure wurtzite de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$.

Matériaux	B_0 (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	λ (GPa)	μ (GPa)	B/G
CdTe	46.362	15.897	42.800	0.3461	35.763	15.897	2.92
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	46.72	15.737	42.444	0.3486	36.229	15.737	2.99
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	47.264	15.595	42.149	0.3514	36.867	15.595	3.03
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	47.878	15.465	41.885	0.3542	37.568	15.465	3.10
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	48.587	15.360	41.687	0.3570	38.347	15.360	3.16
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	49.416	15.285	41.565	0.3598	39.227	15.285	3.23
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	50.389	15.255	41.569	0.3625	40.219	15.255	3.30
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	51.544	15.284	41.728	0.3651	41.354	15.284	3.37
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	52.910	15.374	42.049	0.3675	42.661	15.374	3.44
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	54.529	15.527	42.542	0.3700	44.178	15.527	3.51
CdSe	56.449	15.776	43.294	0.3722	45.932	15.776	3.58

Dans la phase zinc blende

Les valeurs calculées du module de cisaillement G , module de Young E et le coefficient du poisson ν pour le CdTe sont en bon accord avec les valeurs théorique rapportées par Shengtao et al [17] dans un intervalle d'incertitude relative inférieure à 1% (voir le tableau III.10). D'autre part pour CdSe, ne sont pas en bon accord avec la Réf [17] avec une erreur relative inférieure à 16%.

Dans la phase wurtzite : Il n'existe pas des valeurs expérimentales et théoriques publiées.

L'évolution de E et ν dans les deux phases se trouvent sur la figure (III.16) et (III.17). Le module d'Young diminue progressivement avec la fraction atomique en CdTe ($x=0$) de (40.877 GPa) pour atteindre un minimum de (39.723 GPa) pour ($x= 0.4$) puis augmente jusqu'a (42.908 GPa) pour CdSe ($x=1$), le même comportement est constaté pour la phase wurtzite mais

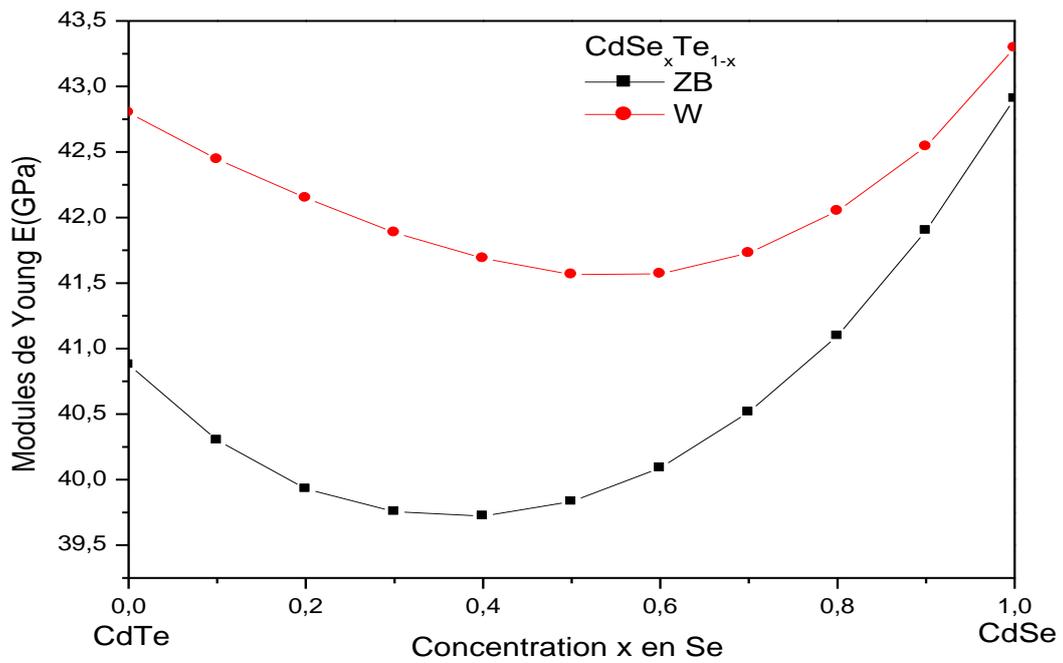


Figure III.16: Variation de module de Young E de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans les deux phases zinc blende et wurtzite.

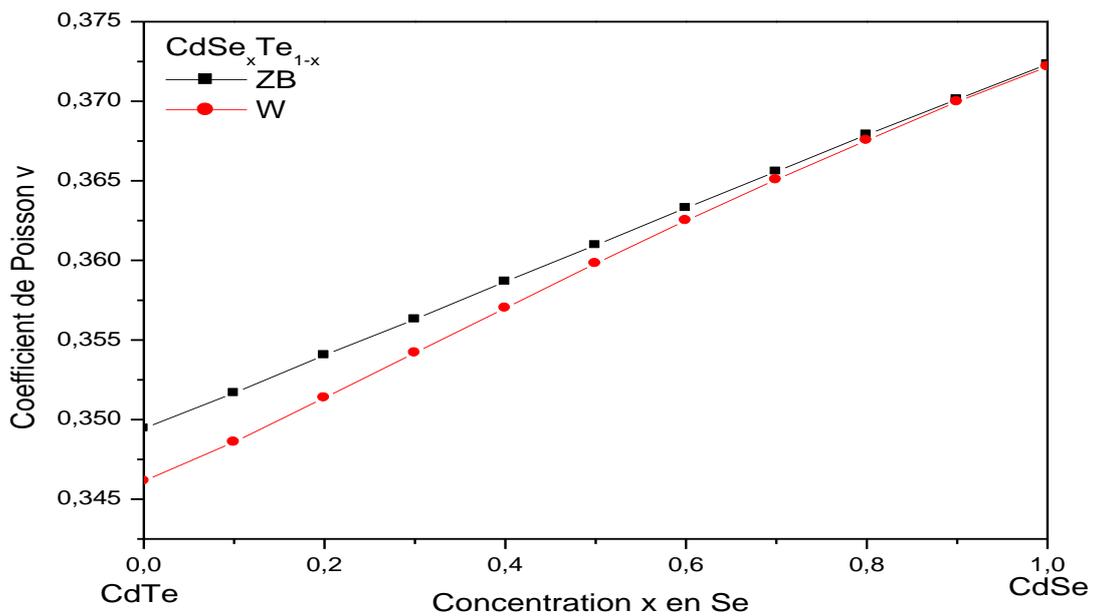


Figure III.17: Variation de coefficient de poisson nu de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans les deux phases zinc blende et wurtzite.

Le minimum correspond à $x=0.5$ (41.565 GPa). Au même temps, le coefficient de poisson ν augmente d'une façon monotone de 0.3494 (CdTe) à 0.3723 (CdSe) dans la phase zinc blende et de 0.3461 (CdTe) dans à 0.3722 (CdSe) pour la phase wurtzite.

D'après les tableaux (III.10) et (III.11) dans les deux phases zinc blende et wurtzite on remarque: Le module de compressibilité B_0 est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G , par conséquent les matériaux étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

Le coefficient de Poisson ν est la tension transversale à l'extension ou à la tension axiale, quand l'échantillon est tendu. Sa valeur est comprise entre -1 et 0.5, le matériau est dit covalent à caractère ionique. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson de l'alliage étudié dans les deux phases zinc blende et wurtzite nettement supérieur à la valeur critique 0.25, et par conséquent elles ont une grande expansion latérale et elles ne sont pas affectées par les forces non centrales.

Il paraît que le coefficient λ montre une sensibilité assez élevée que le coefficient μ . Bien évidemment, en corrélation avec les comportements mécaniques de ces alliages. Afin de classer les composés et leur l'alliage comme des matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport B/G , avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile /fragile égale à 1.75 (fragile < 1.75 < ductile). Donc, on remarque que la valeur B/G est supérieure à 1.75 dans les deux phases zinc blende et wurtzite, alors l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ est ductile pour toutes les concentrations de x allant 0 (CdTe) et 1 (CdSe).

Température de Debye

Nous avons estimé la température de Debye Θ_D de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite à partir de la vitesse moyenne du son V_m , calculée à partir des modules élastiques, en utilisant l'équation (III.51) [55] :

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left(\frac{3n}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} V_m \dots \dots \dots (III.57)$$

Où h est la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzman, V est le volume de maille élémentaire et n est le nombre d'atomes par unité de volume. La vitesse moyenne est donnée par l'équation (III.57) [56] :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_s^3} + \frac{1}{V_p^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \dots\dots\dots(III.58)$$

Dans laquelle V_p et V_s sont respectivement les vitesses d'ondes longitudinales et transversales. Ces deux paramètres peuvent être estimés à partir des modules de compressibilité B_0 et de cisaillement G via les équations de Navier [56]:

$$V_p = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(III.59)$$

$$V_s = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(III.60)$$

Où ρ est la densité volumique du matériau à partir des constantes du réseau.

Nos résultats de la température Debye sont représentés dans les tableaux (III.12), (III.13) pour les deux phases zinc blende et wurtzite respectivement, notons qu'en absence des résultats théoriques et expérimentaux, nos résultats restent une référence pour de futures études. Dans la figure (III.18), la température de Debye pour l'alliage ternaire $CdSe_xTe_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) pour les deux phases zinc blende et wurtzite est tracée en fonction de la concentration de Se allant de $x=0$ (CdTe) à $x=1$ (CdSe), elle augmente d'une façon monotone et non linéaire donnant ainsi plus de diverses possibilités pour obtenir Θ_D en faisant varier la composition de l'alliage x .

Tableau III.12. Vitesse des ondes élastiques V_s , V_p , V_m et la température de Debye θ_D calculés à partir des modules élastiques pour la structure zinc blende de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$.

Matériaux	V_s (m/s)	V_p (m/s)	V_m (m/s)	Θ_D (K)
CdTe	1586.286	3297.480	1783.351	165.351
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	1584.764	3313.157	1782.171	165.602
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	1584.800	3334.035	1782.786	166.204
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	1587.615	3360.171	1786.497	167.205
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	1591.643	3390.538	1791.603	168.477
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	1597.408	3424.588	1798.652	170.053
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	1604.531	3462.839	1807.248	171.930
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	1614.199	3506.922	1818.705	174.189
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	1625.684	3556.179	1832.223	176.792
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	1639.835	3611.248	1848.731	179.871
CdSe	1656.444	3672.790	1868.021	183.396

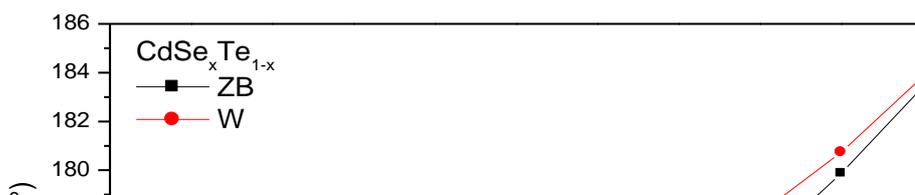


Figure III.18: Variation de la température de Debye θ_D de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans les deux phases zinc blende et wurtzite.

Les vitesses de son calculées à partir de ces relations pour l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) sont rapportées dans les tableaux (III.12) et (III.13) pour les deux phases zinc blende et wurtzite respectivement. Les figures (III.19) et (III.20) représentent la dépendance des vitesses de son V_s, V_p et V_m de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite respectivement, Il est à noter que toutes ces vitesses augmentent d'une façon monotone avec la composition de l'alliage x en Se allant de $x = 0$ (CdTe) à $x = 1$ (CdSe). Étant donné que les vitesses de son sont directement dérivées des constantes élastiques, on pourrait s'attendre à un comportement qualitativement similaire, tandis que, ce comportement est légèrement différent en raison de la densité volumique impliquée dans la vitesse de son qui change en fonction de la composition de l'alliage x .

En raison de manque à la fois des données expérimentales et théorique dans la littérature, nos résultats concernant les vitesses de sons V_s, V_p et V_m de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite servent comme une référence.

Tableau III.13. Vitesse des ondes élastiques V_s, V_p, V_m et la température de Debye θ_D calculés à partir des modules élastiques pour la structure wurtzite de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$.

Matériaux	Vs(m/s)	Vp(m/s)	Vm(m/s)	Θ_D (K)
CdTe	1598.054	3294.337	1795.781	168.418
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	1598.874	3316.340	1797.294	169.083
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	1600.217	3342.904	1799.478	169.863
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	1601.651	3370.821	1801.778	170.715
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	1603.798	3400.854	1804.877	171.714
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	1606.774	3433.465	1808.912	172.887
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	1611.228	3469.372	1814.595	174.314
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	1617.891	3509.631	1822.736	176.092
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	1626.658	3554.492	1833.231	178.228
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	1637.498	3604.472	1846.059	180.741
CdSe	1651.968	3661.094	1862.933	183.823

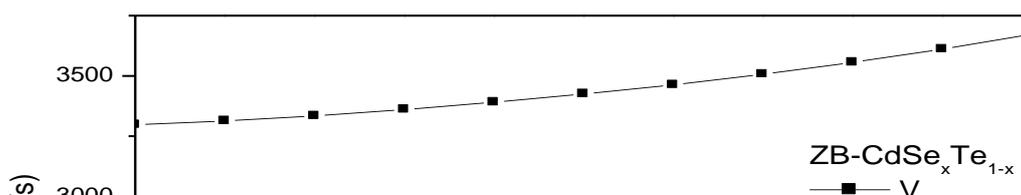


Figure III.19: Variation de la vitesse des ondes élastiques V_s , V_p et V_m de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase zinc blende.

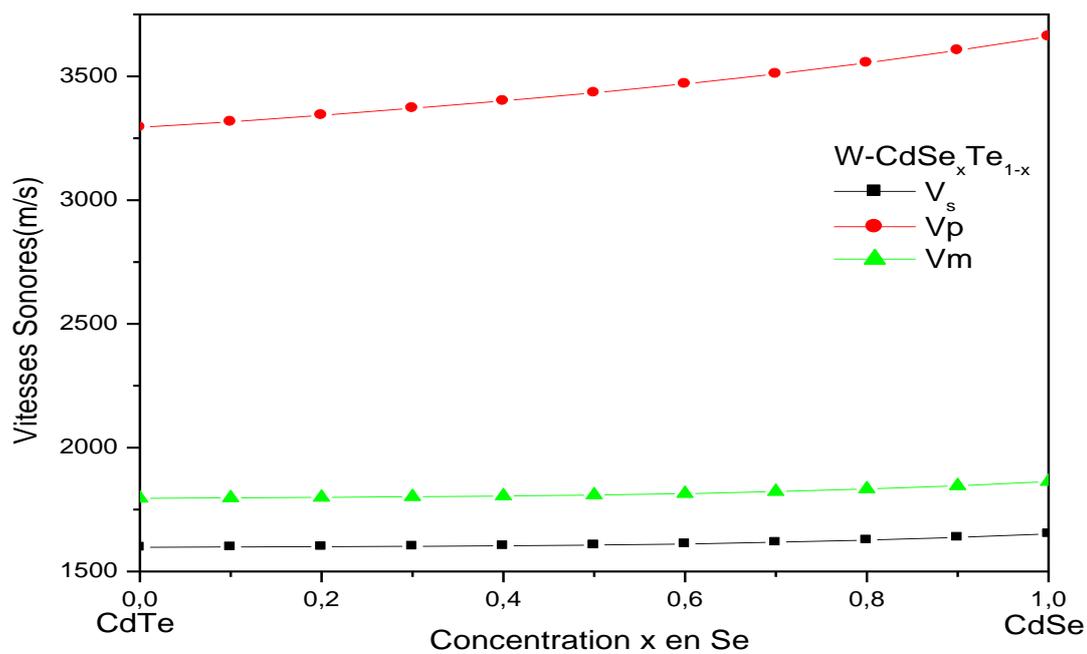


Figure III.20: Variation de la vitesse des ondes élastiques V_s , V_p et V_m de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ en fonction de la concentration x en Se dans la phase wurtzite.

III.4. Propriétés dynamiques de l'alliage CdSe_xTe_{1-x}

Dans cette partie du travail de thèse, On s'intéresse à la prédiction de la dynamique du réseau de l'alliage CdSe_xTe_{1-x} en fonction de la composition (x) en Se dans la structure zinc blende. On a étudié la variation de la constante diélectrique à haute fréquence (ϵ_{∞}), et la charge effective de Born (Z^*) et les fréquences des modes optiques transversaux (TO) et longitudinaux (LO) au point Γ .

Les calculs ab-initio ont été effectués à l'aide de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) implémentée dans le code Abinit, et on a utilisé l'approximation de la densité locale LDA avec la forme de Ceperley et Alder, pour l'énergie d'échange et de corrélation du gaz homogène comme ajustée par Perdew et Wang [57] et les pseudopotentiels générés par la méthode de Troullier-Martins [58]. Après des tests de convergence, on a obtenu l'énergie cinétique de coupure de 140 Ry, et d'une grille de points spéciaux de 6x6x6. Toutes les intégrations de l'espace réciproque ont été réalisées en utilisant la méthode de Monkhorst Pack [59].

III.4.1. Propriétés diélectriques de l'alliage CdSe_xTe_{1-x}

La variation de la charge effective de Born Z^* et la constante diélectrique ϵ_{∞} de l'alliage CdSe_xTe_{1-x} dans la phase zinc blende en fonction de la concentration x en Se sont tracées dans les figures (III.21) et (III.22) respectivement, on note que lorsque la concentration x de Se augmente de 0 à 1 (en allant de CdTe à CdSe), la charge effective de Born Z^* augmente légèrement jusqu'à $x=0.8$, puis elle diminue. La même remarque peut être tirée pour le comportement de ϵ_{∞} avec une augmentation jusqu'à $x=0.4$, puis elle diminue. L'utilisation d'une interpolation quadratique en fonction de x, peut être représentée par les expressions analytiques suivantes :

$$Z^*(x) = 2.191 + 0.261 x - 0.161 x^2 \dots \dots \dots (III.61)$$

$$\epsilon_{\infty}(x) = 9.86 + 3.344 x - 4.526 x^2 \dots \dots \dots (III.62)$$

Pour les deux composés binaires CdTe et CdSe, les valeurs de Z^* obtenues dans la structure zinc blende sont reportées dans le tableau (III.14) et comparées aux valeurs expérimentales de la référence [44]. Pour le CdTe, il n'existe pas des valeurs expérimentales disponibles. D'autre part pour le CdSe, les valeurs obtenues pour la charge effective de Born sont en bon accord avec

l'expérience [44] et la valeur théorique [62] avec une incertitude relative inférieure à 2% (voir tableau III.14).

Tableau.III.14: La constante diélectrique, la charge effective de Born et les fréquences du centre de la zone en unité cm^{-1} pour la structure zinc blende de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ pour $0 \leq x \leq 1$.

Material	ϵ_{∞}	Z^*	ω_{TO}	ω_{LO}
CdTe	9.810 ¹	2.191 ¹	145.95 ¹	165.52 ¹
	7.21 ² [60]		140 ² [63]	169 ² [63]
	7.334 ³ [17]		160 ³ [17]	184 ³ [17]
			153 ³ [17]	174 ³ [17]
			156 ³ [64]	169 ³ [64]
			152 ³ [65]	177 ³ [65]
CdSe _{0.1} Te _{0.9}	10.165 ¹	2.216 ¹	147.27 ¹	166.91 ¹
CdSe _{0.2} Te _{0.8}	10.382 ¹	2.237 ¹	148.87 ¹	168.83 ¹
CdSe _{0.3} Te _{0.7}	10.488 ¹	2.255 ¹	150.66 ¹	171.15 ¹
CdSe _{0.4} Te _{0.6}	10.492 ¹	2.270 ¹	152.75 ¹	173.94 ¹
CdSe _{0.5} Te _{0.5}	10.401 ¹	2.281 ¹	155.06 ¹	177.17 ¹
CdSe _{0.6} Te _{0.4}	10.219 ¹	2.290 ¹	157.72 ¹	180.94 ¹
CdSe _{0.7} Te _{0.3}	9.950 ¹	2.295 ¹	160.71 ¹	185.30 ¹
CdSe _{0.8} Te _{0.2}	9.603 ¹	2.296 ¹	164.10 ¹	190.33 ¹
CdSe _{0.9} Te _{0.1}	9.190 ¹	2.295 ¹	167.93 ¹	196.12 ¹
CdSe	8.727 ¹	2.291 ¹	172.28 ¹	202.81 ¹
	5.8 ² [61]		192 ³ [17]	224 ³ [17]
	6.299 ³ [17]		186 ³ [17]	216 ³ [17]
	8.7 ³ [62]		198 ³ [64]	218 ³ [64]
			187 ³ [65]	224 ³ [65]
			2.30 ² [44]	
	2.25 ³ [62]			

¹Nos calculs avec LDA

²Expériences

³Autres calculs

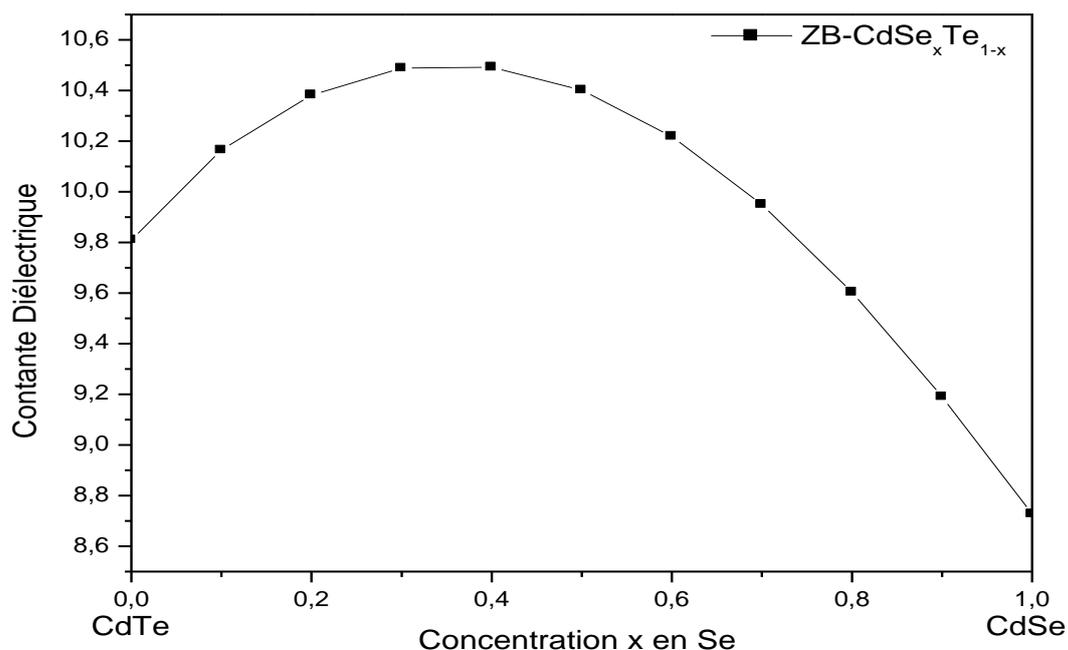


Figure III.21: Variation de la constante diélectrique ϵ_{∞} de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase zinc blende

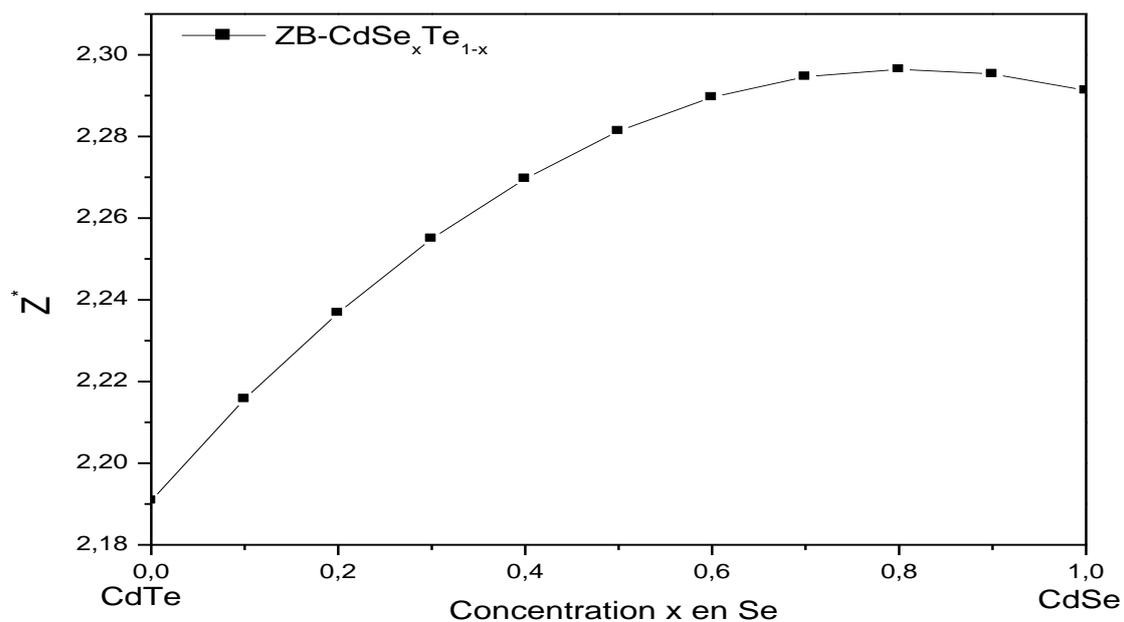


Figure III.22 : Variation de la charge effective de Born Z^* de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase zinc blende.

Les valeurs calculées de la constante diélectrique ϵ_{∞} pour les composés binaires CdTe et CdSe ne sont pas en bon accord avec l'expérience [60,61] respectivement (voir tableau III.14), cela est dû au fait que ϵ_{∞} est inversement proportionnelle à l'énergie de la bande interdite E_g et c'est bien connu que l'approximation LDA sous-estime le gap d'énergie E_g .

III.4.2. propriétés vibrationnelles de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$

III.4.2.1. Fréquences de vibration et les courbes de dispersion

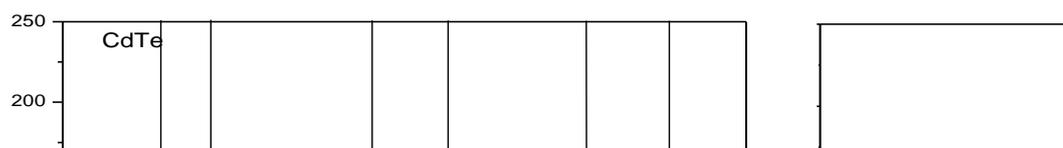
La dispersion des phonons est une caractéristique intéressante du cristal. Elle détermine les propriétés thermiques et optiques [66,67]. Les courbes de dispersion des phonons le long des directions de symétrie de la première zone de Brillouin pour la structure zinc blende calculées pour le CdSe, $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ et le CdTe à la température zéro sont affichés dans la figure (III.23). Les densités d'états (DOS) des phonons correspondantes sont également présentées dans cette figure. On remarque que les formes des spectres de dispersion des phonons de CdSe, $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ et CdTe sont qualitativement similaires les uns aux autres, puisque toutes les cellules primitives des matériaux d'intérêt contiennent deux atomes, les nombres de modes de vibration correspondants sont six, dont trois sont des modes acoustiques et les trois autres sont des modes optiques, dont deux correspondent à des vibrations transversales (TO) et une vibration longitudinale (LO) pour chaque type de mode.

Le long de la direction de symétrie $\Gamma - X$, la branche transversale optique TO est presque plate. Cela pourrait être dû à la différence de masse entre le cation (Cd) et l'anion (Se ou Te). Les modes de phonons acoustiques sont séparés des modes optiques dans le cas de CdSe et le $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Néanmoins, les régions optiques et acoustiques se croisent pour le CdTe, ceci est conforme aux calculs théoriques de Guo et al. [17] et avec ceux qui ont utilisés une version scalaire relativiste de la méthode des pseudopotentiels avec des ondes planes [64]. À l'aide d'un calcul de premier principe *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité combinée avec la méthode de pseudopotentiels et l'approximation de la densité locale LDA, un écart entre les branches peut être clairement vu dans la DOS. La présence de cet intervalle est considérée comme due à la configuration tétraédrique bornée dans la phase zinc blende. Le pic aigu dans la DOS résulte de la planéité de la branche transversale optique (TO). La planéité des branches transversales acoustiques (TA) sur une grande partie de la zone de Brillouin est due à l'absence des pics prononcés dans la région correspondante de la densité d'états (DOS). Dans la région de haute fréquence, qui appartient à des modes de phonons optiques, la principale contribution aux DOS des phonons vient des atomes de Cd, alors que dans la région basse fréquence qui appartient à des modes de phonons acoustiques est dominé par le mouvement des atomes Se ou Te.

En procédant à travers la séquence $\text{CdSe} \rightarrow \text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5} \rightarrow \text{CdTe}$, nous observons que dans la direction de la symétrie Γ -X, la branche TO diminue progressivement. Le long de la direction de symétrie Γ -L, la branche longitudinale optique (LO) diminue à la région de basse fréquence, le DOS des Phonons diminue en allant de CdSe à CdTe, suggérant une diminution de la contribution de vibration pour les propriétés thermodynamiques. Malgré que la forme similaire de branches puisse être vue pour les matériaux d'intérêt, plusieurs distinctions dans les courbes de dispersion des phonons de ces matériaux peuvent être notées. Ceci est dû à la différence des intensités des forces élastiques et le degré de l'iconicité des matériaux en question.

L'étude des propriétés optiques et de transport dans les solides exige une connaissance précise des phonons TO et LO [68]. Les résultats des calculs des fréquences optiques de vibration (les fréquences des modes optiques transversaux ω_{TO} et longitudinaux ω_{LO}) au centre de la zone de Brillouin (point Γ) de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans la phase zinc blende pour différentes concentration x de Se allant de 0 à 1, sont regroupés dans le tableau (III.14) comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature. Notons qu'au centre de la zone de Brillouin, les fréquences des modes acoustiques sont nulles. On signale aussi que toutes les fréquences des phonons sont positives et aucune fréquence de phonon imaginaire n'est observée tout au long de la zone de Brillouin. On peut donc conclure que, l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) dans la structure zinc blende est dynamiquement stable. Pour les fréquences de mode optique transversale ω_{TO} et longitudinale ω_{LO} pour le CdTe sont en concordance avec les données expérimentales rapportées dans la référence [63]. L'écart par rapport à l'expérience est inférieur à 5%. Concernant ω_{TO} nos calculs semblent être plus proche de l'expérience que ceux rapportés dans les références [17,64,65]. Toutefois, en ce qui concerne ω_{LO} notre valeur calculée est plus proche de celle calculée par Deligöz et al. [64] d'un écart inférieur à 3%, que ceux rapportés dans les références [17, 65]. Pour le CdSe, nos résultats pour les fréquences de mode optiques transversale ω_{TO} et longitudinale ω_{LO} sont toutes deux plus petites que ceux rapportés dans les références [17,64,65].

Pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), il n'y pas de données disponibles dans la littérature. Par conséquent, nos résultats sont des prévisions.



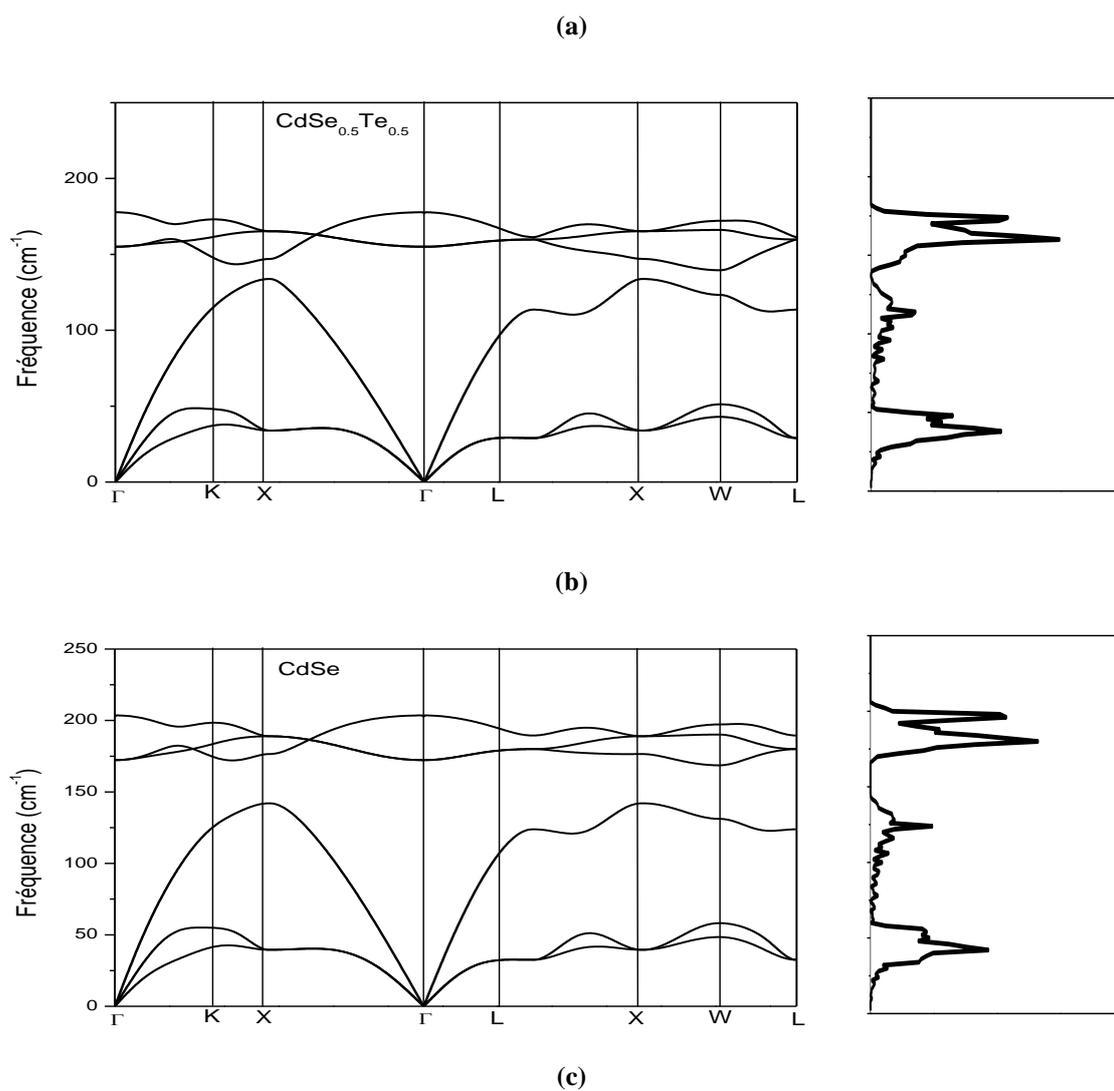


Figure.III.23: Courbes de dispersion de phonon dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure zinc blende (a) pour CdTe, (b) pour CdSe_{0.5}Te_{0.5}, (c) pour CdSe.

Dans la figure (III.24), les fréquences des modes optiques transversaux (TO) et longitudinaux (LO) sont tracées en fonction de la concentration x de Se de l'alliage CdSe _{x} Te_{1- x} . On

note que les fréquences des modes optiques (TO) et (LO) augmentent d'une façon monotone avec l'augmentation de la concentration x de Se. La séparation de TO - LO au point de haute symétrie Γ est une conséquence de la liaison ionique partielle du système sous charge et caractérise les forces électrostatiques à longue portée sur les atomes du réseau vibrant. En utilisant une interpolation quadratique, on obtient les équations suivantes:

$$\omega_{TO}(cm^{-1}) = 146.13 + 9.77x + 16.15x^2 \dots \dots \dots (III.63)$$

$$\omega_{LO}(cm^{-1}) = 165.78 + 8.71x + 27.93x^2 \dots \dots \dots (III.64)$$

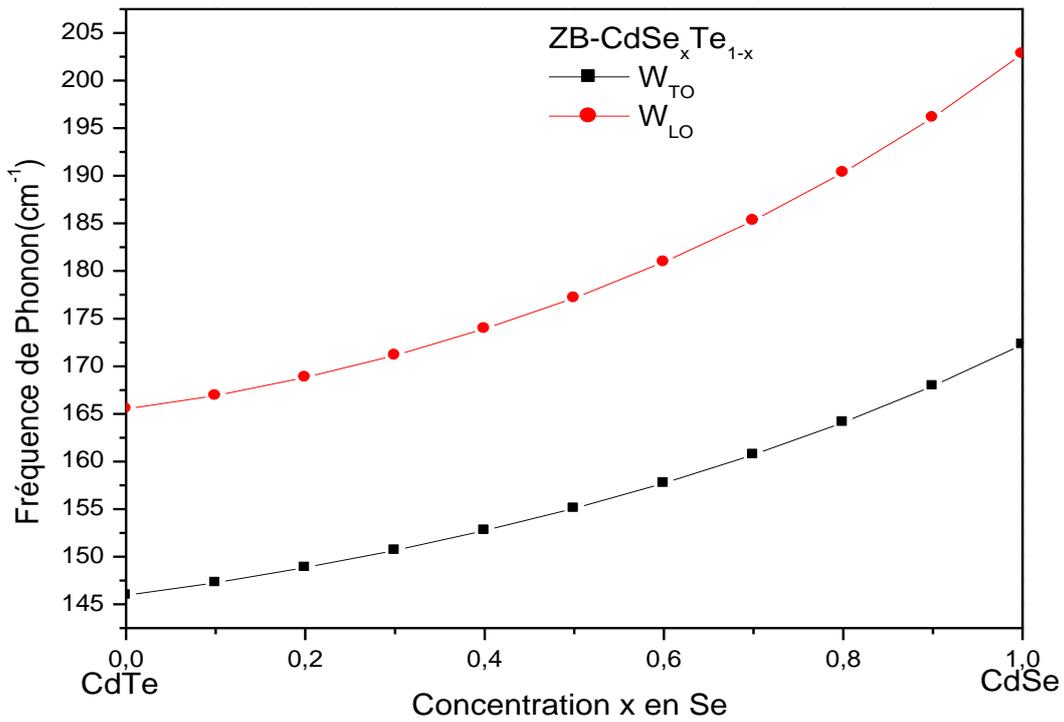


Figure III.24: Variation des fréquences des modes optiques (TO) et (LO) au point Γ de l'alliage $CdSe_xTe_{1-x}$ dans la phase zinc blende.

Références Bibliographiques

- [1] C. G. Van de Walle (Ed.), Wide band-gap semiconductors, Physica. B 185 (1993) 118.
- [2] S. Kasap, P. Capper (Eds.), Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, (2007).
- [3] Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, D. Pottier, J. Electroanalyt. Chem. 269 (1989) 399.
- [4] N. E. Christensen, I. Gorezyca, Phys. Rev. B 50 (1994) 4397.
- [5] ABINIT: first principle approach to material and nanosystem properties, computer physics communications, 180 (2009) 2582.
- [6] I. Vurafhtman, J. R. Meyer, J. APP. Phys. 94 (2003) 3675 and references cited therein.
- [7] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689.
- [8] F. D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 30 (1944) 244.
- [9] Andria L. da Rosa, Seung MiLee & Evgenipenev ; Fritz-Hqber Instut der Max-Planck-Gesellschaft Abt.-Theorie ;the FHIMD Toolkit User's Manual; Version 10, April (2002).
- [10] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Propèrtiès Springer-Verlag, Berlin. (chapter7) (2001).
- [11] Z. Nourbakhsh, Journal of Alloys and Compounds 505 (2010) 698.
- [12] M. Z. Huang, W. Y. Ching, Phys. Rev. B 47 (1993) 9449.
- [13] S. S. Patil, P. H. Pawar, J. Chem. Bio. Phy Sci. Sec. C, Vol. 2.No. 3 (2012) 1472.
- [14] O. Madelung (Ed), Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology landolt Barnsteui, New Series Croup III, Spriner- velag, Berlin, Vol. 17 (1982).
- [15] E. Deligoz, K. Colakogln, Y. Gfici, Physica. B 373 (2006) 124.
- [16] N. Korozlu, K. Colakogln, E. Deligoz, R. O. Giftici, Optics Communications, 284 (2011) 1863.
- [17] Lei. Guo, Shengtao, Zhang, Wenjiang. Feng, Ge.Hu, Wenpo.Li, Journal of Alloys and compounds, 579 (2013) 583.
- [18] L. Ley, A. Pollak, F. R. Mefeely, S. Kowalczyk, D. A. Shirley, Phys. Rev. B 9 (1974) 600.
- [19] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A. H. Reshok, H. Bltache, M. Rabah, Compnt. Mater. Sci. 38 (2006) 29.

- [20] M. A. Russak, and C. Creter , J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 556.
- [21] K. R. Murali, J. Mater. Sci. 38 (2003) 38454.
- [22] N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, and M. D. Kannan, Solar Energy Materials & Solar cells, 92 (2008) 851.
- [23] N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, M. D. Kannan, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 86
- [24] D. Ravichandran, F. P. Xavier, S. Sasikala, S. M. Babu, Bull. Mater. Sci. 19 (1996) 437
- [25] S. Ouendadji, S. Ghemid, N. Bouarissa, H. Meradji, F. El-Haj Hassan, J. Mater. Sci. 46 (2011) 3855.
- [26] J. Nanda, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes. Chem. Mater. 12 (2000) 1018.
- [27] K.S. Ramaiah, R. D. Pilkington, A. E. Hill, R. D. Tomlinson and A. K. Bhatnagar, Mat. Chem and Phys. 68 (2001) 22.
- [28] N.A. Noor, A. Shaukat, Int. J. Mod. Phys .B 26 (2012) 1250168.
- [29] A. E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Gibert, H. Aourad, Materials Chemistry and Physics. B 92 (2005) 333.
- [30] H. Rozale, A. Lazreg, A. chahed, P. Ruterana, Superlattices and Microstructures. B 46 (2009) 554.
- [31] O. Zakhrov, Arubio, X. Blasé, et al, Phys. Rev. B 50 (1994) 10780.
- [32] D. Vogel, P. Kruger, Johannes, Pollmann, Phys. Rev. B 54 (1996) 5494.
- [33] M. Cadrona, N. E. Christensen, phys. Rev. B 35 (1987) 6182.
- [34] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J. M. Langlois, W.A. Goddard, Phys. Rev. B 53 (1996) 1377.
- [35] K.H. Hellwege, O. Madelung, Landolt- Bornstein (Eds), Semiconductors Physics of Group IV elements and III-V Compounds, in : New Series, Group III, Vol. 17 , Pt. a, Springer, Berlin, 1982 ; K.H. Hellwge, O. Mandolt-Bornstein (Eds.), Intrinsic Propertiès of Group IV Elements and III-V, II-VI, and I-VII. Compounds, in: New Series, Group III, vol. 22, Pt. a, Springer, Berlin, (1987).
- [36] R. Thangavel, M. Rajagopalan, J. Kumar, Physica. B 403 (2008) 1824.

- [37] F. EL Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S. J. Haschemifar, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) 3329; F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, S. J. Haschemifar, A. Mokhartan, *J. Phys. Chem. Solids.* 65 (2004) 1871.
- [38] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *Chen. Phys.* 1232 (2005) 1.
- [39] H. J. Mckimim, D. G. Thomas, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 56.
- [40] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 175406.
- [41] L. Hannachi, N. Bouarissa, *Physica B* 404 (2009) 3650.
- [42] F. Benkabou, H. Aourag, M. Certier, *Mater. Chem. Phys.* 66 (2000) 10.
- [43] P. K. Yadawa, *communic. Appl. Sci.* 1 (2013) 47.
- [44] R. M. Martin, *phys. Rev. B* 6 (1972) 4546.
- [45] D. Berlincourt, H. Jaffe, L. R. Shiozawa, *Phys. Rev.* 129 (1963) 1009.
- [46] K. Sarasamak, S. Limpijumong, W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 035201.
- [47] Z. J. Wu, E. J. Zhao, H-p. Xiang, X. F. Hao, X. J. Liu, J. Meng, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054115.
- [48] A. F. Wright, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 2833.
- [49] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891
- [50] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford (1956).
- [51] S. Ferahtia, S. Saib, N. Bouarissa, S. Benyettou, *Superlatt. Microstr.* 67 (2014) 88
- [52] S. Adachi, *Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Wiley, Chichester, (2005).
- [53] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig, Teubner (1928).
- [54] R. Hill, *Phys. Soc. London* 65 (1952) 349.
- [55] Wachter. P, Filzmoser. M and Rebizant, J. *Physica. B* 293 (2001)199
- [56] Orson L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids.* Vol. 24. No. 7 (1963) 909

- [57] I. Vurafman, J.R. Meyer, J. APP. Phys. 94 (2003) 3675 and references cited therein.
- [58] R. O. Jones, O. Gunnarsson, ReV. Mod. Phys.61 (1989) 689.
- [59] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5189.
- [60] D. T. F. Marple, J. Appl. Phys. 35 (1964) 539.
- [61] A. Manade, A. Mitsuishi, H. Yoshinaga, Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1967) 593.
- [62] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le β -SiC, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).
- [63] J. M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Price, K. Zanio, Phys. Rev. B 10 (1974) 671.
- [64] A. Dal Corso, S. Baroni, R. Resta, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B 47 (1993) 3588.
- [65] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Physica. B 373 (2006) 124.
- [66] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 515 and references therein.
- [67] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. Eur. Phys. B 73 (2010) 185.
- [68] N. Bouarissa, S. Saib, J. Appl. Phys. 108 (2010) 113710; N. Bouarissa, S. Saib, Erratum J. Appl. Phys. 111 (2012) 069901.
- [69] O. H. Nielsen, and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 697.
- [70] D. R. Hamman , X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 71 (2005) 035117.
- [71] S. Saib, S. Benyettou, N. Bouarissa and S. Ferahtia, Phys. Rev. 90 (2015) 035702.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibrationnelle de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ et à l'aide de la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) et la méthode de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT), cette méthode est utilisée pour déterminer les constantes élastiques du cristal et le calcul des propriétés dynamiques et vibrationnelles des réseaux. Un sommaire de nos résultats est présenté comme suit :

1. Propriétés structurales

Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre des composés binaires le $\text{CdTe}(x=0)$ et le $\text{CdSe}(x=1)$ sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes ab initio et les données expérimentales dans les deux phase zinc blende et wurtzite . Nos paramètres de maille calculés à des différentes compositions pour l'alliage étudiés dans les deux phases zinc blende et wurtzite, montrent des faibles déviations par rapport à la loi de mélange de Vegard de dépendance linéaire de la concentration ont été observées dans les deux phases. On peut expliquer ce comportement par le fait que les paramètres cristallins des composés binaires constituant les alliages sont très voisins.

Concernant les modules de compressibilité, on note que B_0 augmente d'une façon monotone et non linéaire avec la concentration de Se en allant de $x=0(\text{CdTe})$ à $x=1(\text{CdSe})$. Donc la compressibilité de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ augmente avec l'augmentation x de Se

2. Propriétés électroniques

L'étude de la structure de bandes pour les composés binaires CdTe et CdSe et leur l'alliage $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ adoptent un gap direct où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . Les gaps énergétiques calculés pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ à différentes concentrations x en Se par l'approximation du Cristal Virtuel VCA, sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales dans les deux phases zinc blende et wurtzite respectivement. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT. La DFT étant une théorie exacte de l'état fondamentale, ne peut pas en principe prévoir une grandeur telle le gap qui fait intervenir des états excités. La variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré une variation non linéaire. Notons aussi que le gap E_{Γ}^T est toujours le plus petit pour toutes les concentrations variant de 0 à 1, donc l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ reste à gap direct pour $0 \leq x \leq 1$.

3. Propriétés élastiques et piézoélectriques

Par ailleurs, nous avons calculé les constants élastiques de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite, Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théorique et les résultats expérimentaux existants. La constante piézoélectrique e_{ij} obtenue pour l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ sont parfaitement originales. Notons qu'en absence des résultats théoriques et expérimentaux, nos résultats peuvent être servir comme référence. Les valeurs des rapports de B/G identifiant le comportement mécanique pour les alliages $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans les deux phases zinc Blende et wurtzite, qui est ductile pour toutes les concentrations de x allant 0(CdTe) et 1(CdSe).

4. Propriétés dynamiques

Dans le cadre de la théorie (DFPT), nous a permis d'étudier les propriétés diélectriques et vibrationnelles de l'alliage ternaire $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en fonction de la concentration x de se en allant de $x=0(\text{CdTe})$ à $x=1(\text{CdSe})$ dans la phase zinc blende. Nos résultats de calculs de la charge effective de Born sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques et la constante diélectrique ϵ_∞ pour les binaires CdTe et CdSe ne sont pas en bon accord avec l'expérience, cela est dû au fait que ϵ_∞ est inversement proportionnelle à l'énergie de la bande interdite E_g et c'est bien connu que l'approximation LDA sous-estime le gap d'énergie E_g . Nous avons ainsi déterminé les fréquences des modes de vibrations afin de tracer les courbes de dispersion des phonons et les densités d'états (DOS) pour ($x=0,0.5,1$) dans différentes directions de plus fortes symétries de la zone de Brillouin.

La plupart des travaux menés dans cette thèse sont nouveaux et servent comme des prédictions. En outre, de nombreux progrès restent à faire dans l'étude d'autres propriétés dont les applications pourront confirmer l'avenir de ces matériaux.

Résumé :

Les composés semi-conducteurs II-VI à large bande interdite sont des matériaux très utiles pour les dispositifs optoélectroniques de haute performance tels que les diodes organiques électroluminescentes et les diodes laser opérant dans la région spectrale bleue ou ultraviolette. En outre, l'ionicté élevée de ces composés les rendent de bons candidats pour le couplage électro-optiques et électromécanique élevé.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, piézoélectriques et dynamiques de l'alliage $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dans les deux phases zinc blende et wurtzite par les méthodes du premier principe.

Nos calculs sont basés sur la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes, basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA) sous le rapprochement de cristal virtuel (VCA) et la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT).

Nos résultats sont, d'une part, en bon accord avec les résultats expérimentaux et Théoriques disponibles, et d'autre part constituent une fiable prédiction.

Mots clés : propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés élastiques, propriétés dynamiques, semi-conducteurs II-VI, alliages ternaires, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

Abstract:

Wide band gap II-VI compound semiconductors are expected to be one of the most vital materials for high performance optoelectronic devices such as light-emitting diodes and laser diodes operating in the blue or ultraviolet spectral region. Besides, the high ionicity of these compounds makes them good candidates for high electro-optical and electromechanical coupling.

The objective of this thesis is to study the structural, electronic, elastic, piezoelectric and dynamic of the $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloy properties in both zinc blend and wurtzite phases with ab-initio methods.

Our calculations are based on the method of the pseudo-potentials and plane waves, Our study is based on functional theory (DFT) in the local density approximation (LDA) under the virtual Crystal approximation (VCA) and the density functional perturbation theory (DFPT).

On the one hand, our results are in agreement with the available experimental results and theoretical, and on the other hand are a reliable prediction.

Key words: structural properties, electronic properties, elastic properties, dynamic properties, II - VI semiconductor, ternary alloys, $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

ملخص:

ان انصاف النواقل من الفصيلة (VI – II) و التي تملك عصابات طاقة ممنوعة عريضة تستعمل بكثرة في الأجهزة الالكتروضوئية العالية الجودة مثل الصمامات العضوية الكهروضوئية وصمامات الليزر التي تعمل في المجال الطيفي الأزرق فوق البنفسجي، وبالأحرى، الايونية العالية لهذه المركبات تجعلها الاكثر ترشحا للتزواج الالكتروضوئي والالكتروميكانيكي العال.

الهدف من هذه الاطروحة هو دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرونية، البيزو كهربائية والديناميكية للخليط $CdSe_xTe_{1-x}$ في كل من الطورين الزنك بلاند و الفور تزيت.

وتستند حساباتنا على طريقة الكمون الكاذب والموجات المسطحة، دراسة مبنية أساسا على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستعمال تقريب الكثافة المحلية (LDA) تحت تقريب البلورة الوهمية VCA و نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT).

نتائجنا التي توصلنا إليها هي من جهة متقاربة مع النتائج التجريبية والنظرية الموجودة ومن جهة أخرى هناك نتائج لأول مرة يمكن استعمالها كمرجع.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص المرونية، الخصائص الديناميكية، أنصاف النواقل - II VI، والخائط الثلاثية، $CdSe_xTe_{1-x}$.



Elastic, lattice dynamical and thermal properties of zinc-blende $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys



S. Benyettou, S. Saib, N. Bouarissa *

Laboratory of Materials Physics and its Applications, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 April 2015

In final form 3 June 2015

Available online 17 June 2015

Keywords:

Elastic properties

Lattice dynamics

Thermodynamic properties

$\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys

ABSTRACT

Ab initio calculations in the framework of plane-wave pseudopotential implementation of the density functional theory with the local density approximation and response-function calculations have been performed so as to investigate elastic, lattice dynamical and thermal properties of zinc-blende $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys. The composition dependence of the elastic constants and phonon frequencies has been studied. In addition, the influence of temperature on the entropy and heat capacity is also examined and discussed. The results presented in the present contribution show good agreement with the data available in the literature and yield a general understanding of the fundamental properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The great interest in the $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary semiconductor alloys is mainly motivated by their promising applications in photovoltaic or photo electro-chemical devices [1,2] and the far-red and near-infrared spectral range [3]. The semiconducting materials are also be used for the photo-assisted decomposition of water [1,2]. They possess various advantages, principally the high absorption coefficient, optimum band gap and chemical stability [4] which make them attractive for this kind of devices.

Compared with other colloidal semiconductor nanocrystals (SNCs), CdSe and CdTe SNCs are the most attractive for applications because of their broad and tunable absorption and emission wavelength ranges [5]. CdTe and CdSe exhibit both hexagonal wurtzite and cubic zinc-blende structures. CdTe differs markedly from CdSe and CdS; hence, one should expect the behavior of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ to differ from that of a Cd-S-Se system. Thus, the most characteristic crystalline structure of CdTe under conventional conditions is cubic, whereas the most stable lattice for CdS and CdSe is hexagonal wurtzite [6]. As regards $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys of interest, Uthanna and Reddy [7], Mangalhari et al. [8] and Islam et al. [9] have observed the presence of only cubic phase over the entire composition range. Nevertheless, other studies [10–13] have revealed that $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ crystallizes in either cubic or hexagonal structure.

Meanwhile, knowledge of the physical properties of the technologically important material $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ is of great interest in effectively evaluating the quality of the given samples and in the design and fabrication of optoelectronic devices. In this respect, some experimental and theoretical investigations have been reported for the material system under load [1,2,4,7–16]. However, many fundamental properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys remain to be determined precisely.

In the present contribution, the elastic, vibrational and thermal properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys in the zinc-blende phase have been calculated. The computations are based on the density functional theory (DFT) with the local density approximation (LDA) and response-function calculations within the virtual crystal approximation (VCA). The aim of the present paper is to provide some additional information to the existing data on the fundamental properties of zinc-blende $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys by examining the elastic, lattice dynamical and thermodynamic properties of the material system in question, with emphasis on their dependence on alloy composition and temperature. The obtained results are compared with the available experimental and previous theoretical data reported in the literature.

2. Computational details

The present calculations have been performed using the “ab-initio” computer code [17] which is an implementation of the pseudopotential plane wave method based on the density functional theory (DFT) [18] in the local density approximation (LDA). For LDA, the exchange-correlation functional of Ceperley and Alder

* Corresponding author.

E-mail address: n.bouarissa@yahoo.fr (N. Bouarissa).

[19] as parameterized by Perdew and Wang [20] is used. The interactions between electrons and core ions are simulated with separable Troullier and Martins [21] norm-conserving pseudopotentials. Well converged results are obtained using a kinetic energy cutoff of 140 Ry with a set of $6 \times 6 \times 6$ of k-point meshes in the Monkhorst and Pack [22] notation for the zinc-blende structures.

The elastic constants (C_{ij}) are obtained with a total energy method [23,24] using density functional perturbation theory (DFPT).

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 \xi_i \xi_j} \quad (1)$$

where V_0 is the cell equilibrium volume. The second derivatives of the total energy with respect to all the perturbation have been determined by computing the energy of the system with respect to the strain perturbation.

Having obtained self consistent solutions of the Kohn–Sham equation, phonon frequencies are determined using the self-consistent DFPT [25–28]. The alloy is simulated for the compositions x ($0 < x < 1$) by applying the virtual crystal approximation (VCA). The VCA is a tractable way of studying configurationally disordered systems; traditionally, the potentials which represent atoms of two or more elements are averaged into a composite atomic potential.

As regards the thermodynamic properties, the vibrational Helmholtz free energy ΔF_{vib} is obtained using [29,30],

$$\Delta F_{vib}(T) = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (2)$$

and the constant-volume specific heat is calculated using the relation,

$$C_V(T) = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csc} h^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (3)$$

where k_B is the Boltzmann constant, $g(\omega)d\omega$ is the fractional number of phonon frequency between ω and $-\omega + d\omega$, n is the atom number in the cell, N is the cell number.

The entropy S has been calculated using the relation [29],

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (4)$$

The total free energy is given by,

$$F(T) = E_{gs}|_{T=0} + \Delta F_{vib}(T) \quad (5)$$

where $E_{gs}|_{T=0}$ is the ab initio ground-state energy of the system. The temperature dependences of the lattice parameter and bulk modulus are studied by fitting the following temperature-involved Murnaghan equation as [31,32],

$$F(T, V(T)) - F(T, V_0) = \frac{B_0(T)V}{B'_0(T)} \left[\frac{(V_0/V(T))^{B'_0(T)}}{B'_0(T) - 1} + 1 \right] - \frac{B_0(T)V_0}{B'_0(T) - 1} \quad (6)$$

Here T is the temperature and V_0 is the reference volume. $V(T)$, $B_0(T)$ and $B'_0(T)$ are the deformed volume, the bulk modulus at zero pressure and the pressure derivative of the bulk modulus, respectively at the temperature of interest T .

3. Results and discussion

3.1. Elastic properties

The elastic constants define the properties of the material that undergoes a stress, deforms and then returns to its original shape after stress ceases. These properties play an important part in

providing valuable information about the binding characteristic between adjacent atomic planes, anisotropic character of binding and structural stability [33]. It is well known that a cubic crystal has only three independent elastic constants, namely C_{11} , C_{12} and C_{44} . C_{11} gives the resistance to the unidirectional compression, C_{12} is the modulus for dilation on compression, and C_{44} reflects the resistance to the shear deformation.

The computed elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} determined in the present work for zinc-blende $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ are listed in Table 1. Also shown for comparison are the available experimental and previous theoretical data reported in the literature. Note that for zinc-blende CdTe the agreement between our results and the experimental data reported in Ref. [35] is good where the deviations from the experiment are as large as 8%. In terms of theoretical calculations, our results especially for C_{11} and C_{12} are in very good agreement with those of Korozlu et al. [36] obtained from the first-principles plane-wave pseudopotential method within the LDA approach. However, as compared to the results of Hannachi and Bouarissa [34] calculated from the empirical pseudopotential method, the discrepancy becomes somewhat larger. As regards, zinc-blende CdSe, our results are compared to those of Hannachi and Bouarissa [34] showing a large discrepancy. The discrepancy between our results and those reported in Ref. [34] is due to the fact that the present work uses an ab initio approach, whereas that reported in Ref. [34] used empirical potentials. In fact, although empirical potentials can be of use, they are limited by the accuracy of the parameterization, and correspondingly, their transferability to other environments can be poor. Nevertheless, the ab initio approaches, although more computationally intensive, do possess the advantage of being completely transferable, requiring only that the atomic constituents of the material of interest be specified. For the lack of literature data regarding the remaining alloy concentrations x ($0 < x < 1$), our results are only for reference for further studies. It is to be noted that the C'_{ij} s values of CdSe are larger than those of CdTe. This suggests that CdSe is mechanically more robust than CdTe.

The compositional dependence of the elastic constants for $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys is shown in Fig. 1. Note that as one proceeds from CdTe ($x = 0$) to CdSe ($x = 1$), the elastic constants C_{11} and C_{12} increase monotonically with increasing the Se content. Nevertheless, C_{44} is less sensitive to the change of composition and varies non-monotonically when going from CdTe to CdSe. It is known that these mechanical parameters are directly determined by the feature of the average bond strength. Thus, the C_{11} increases as a result of bond strength enhancement when increasing the Se content. Furthermore, the shear moduli C_{44} are changed less when the Se concentration is increased. The results indicate that the enhancement of bond strength has little influence on the

Table 1
Elastic constants for zinc-blende $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ at various compositions x .

Material	Elastic constants (GPa)		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}
CdTe	57.38 ^a	39.19 ^a	21.31 ^a
	62.4 ^b	27.0 ^b	25.2 ^b
	53.51 ^c	36.81 ^c	19.94 ^c
	57.30 ^d	39.63 ^d	19.04 ^d
$\text{CdSe}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$	57.68 ^a	40.33 ^a	20.82 ^a
$\text{CdSe}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$	59.17 ^a	42.04 ^a	20.95 ^a
$\text{CdSe}_{0.70}\text{Te}_{0.30}$	61.67 ^a	44.52 ^a	21.41 ^a
CdSe	67.81 ^a	50.12 ^a	22.89 ^a
	88.4 ^b	38.3 ^b	35.7 ^b

^a This work.

^b Theor. Ref. [34].

^c Exp. Ref. [35].

^d Theor. Ref. [36].

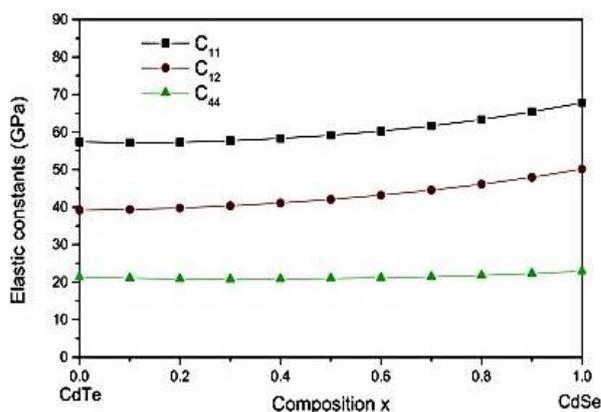


Fig. 1. Elastic constants of zinc-blende $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ versus Se content.

shear deformation resistance. The C 's for $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ obtained from our fitted calculation in the composition range 0–1 can be written as,

$$C_{11}(x) = 13.68x^2 - 3.39x + 57.41 \quad (7)$$

$$C_{12}(x) = 10.43x^2 + 0.36x + 39.23 \quad (8)$$

$$C_{44}(x) = 4.60x^2 - 3.06x + 21.31 \quad (9)$$

suggesting thus a non-linear relationship between the C 's and the Se content x .

The requirement of mechanical stability in these systems leads to the following restrictions on the elastic constants [37],

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

Our results for elastic constants satisfy all these criteria indicating thus that the alloys of interest are mechanically stable over all the range of the Se concentration.

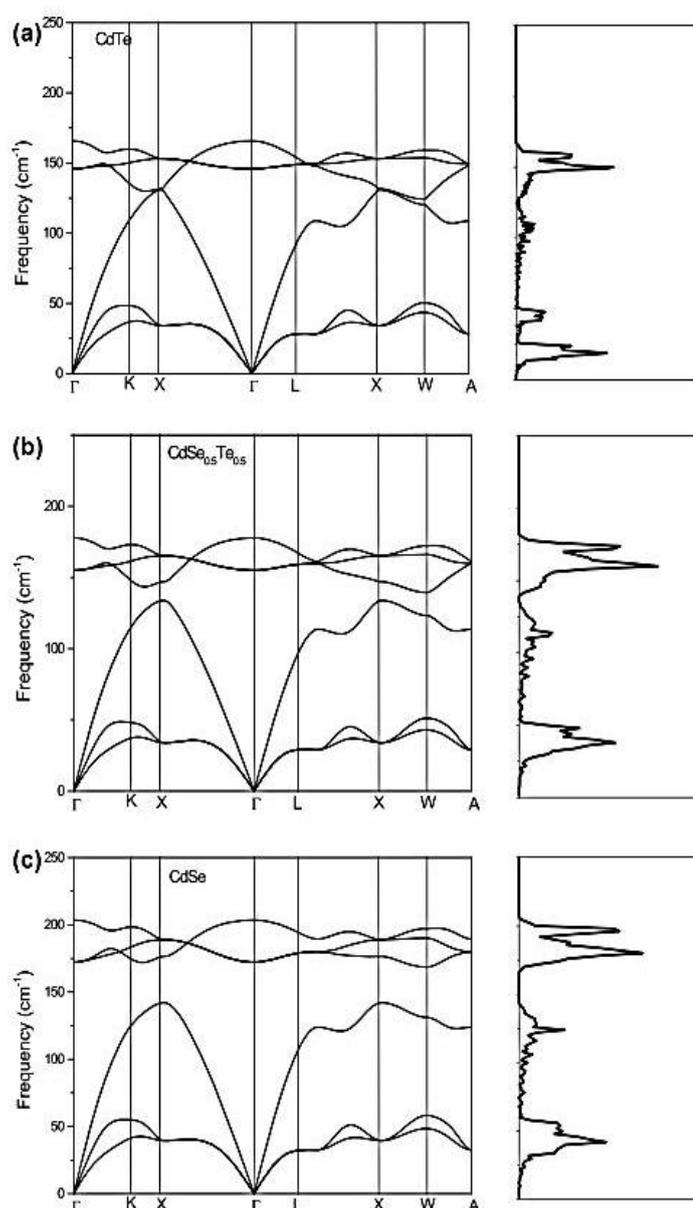


Fig. 2. Phonon-dispersion curves and the phonon density of states (DOS) for zinc-blende (a) CdTe (b) $\text{CdSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and (c) CdSe.

3.2. Lattice dynamical properties

The phonon dispersion is an interesting characteristic of the crystal. It determines the thermal and optical properties [27,38]. The computed phonon dispersion curves for CdSe, CdSe_{0.50}Te_{0.50} and CdTe in the zinc-blende phase along several high symmetry directions in the Brillouin zone at zero temperature are displayed in Fig. 2. The corresponding one-phonon densities of states (DOS) are also shown in this figure. Note that the shapes of the phonon dispersion spectra of CdSe, CdSe_{0.50}Te_{0.50} and CdTe are qualitatively similar to each other. Since all the primitive cells of the materials of interest contain two atoms, the corresponding numbers of vibrational modes are six, of which three are acoustic modes and the rest three are optical modes. Along the symmetry direction Γ -X the transverse optical (TO) branch is almost flat. This could be traced back to the mass mismatch between the cation (Cd) and the anion (Se,Te). The acoustic phonon modes are separated from optical modes in the case of CdSe, CdSe_{0.50}Te_{0.50}. Nevertheless, the optical and acoustic regions have crossed for CdTe. This is consistent with previous theoretical calculations of Guo et al. [39] using a scalar-relativistic version of the pseudopotential plane wave method embodied in Cambridge Serial Total Energy package and Deligoz et al. [40] using ab initio calculations based on norm-conserving pseudopotentials within the DFT and the LDA. A gap between the branches can be clearly seen in the DOS. The presence of this gap is thought to be due to the tetrahedrally bounded configuration in the zinc-blende phase. The sharp peak in the DOS results from the flatness of the TO branch. The flatness of the transverse acoustical (TA) branches over a large part of the Brillouin zone results in the lack of the pronounced peaks in the corresponding region of the one-phonon DOS. In the low frequency region, which belongs to the acoustic phonon modes, the main contribution to phonon DOSs comes from the Cd sub-lattice, whereas in the high frequency region, which belongs to the optical phonon modes is dominated by the movement of Se or Te atoms.

When proceeding through the sequence CdSe \rightarrow CdSe_{0.50}Te_{0.50} \rightarrow CdTe, we observe that along the symmetry direction Γ -X, the TO branch is gradually decreasing. Along Γ -L symmetry direction, the longitudinal optical (LO) branch downwards. At the low frequency region, the phonon DOSs decrease from CdSe to CdTe, suggesting thus the decreasing trend of vibrational contribution to the thermodynamical properties. Although similar shape of branches can be seen for the materials of interest, several distinctions in the phonon dispersion curves of these materials can be noted. This is attributed to the difference in strengths of the elastic forces and the degree of the ionicity of the materials in question.

The study of optical and transport properties in solids requires an accurate knowledge of the TO and the LO phonons [41]. In the zinc-blende phase one has to deal only with the TO frequency (ω_{TO}) and the LO frequency (ω_{LO}) at the zone-center (Γ point). In the present contribution, ω_{TO} and ω_{LO} have been obtained at the Γ -point for zinc-blende CdSe_xTe_{1-x} ternary alloys at various compositions x ranging from 0 to 1. Our results are listed in Table 2. Also shown for comparison are the experimental and previous theoretical data available in the literature. Note that all phonon frequencies are positive and no imaginary phonon frequency is observed throughout the Brillouin zone. One may conclude thus that the zinc-blende structure of CdSe_xTe_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) is dynamically stable. For CdTe, both ω_{TO} and ω_{LO} as illustrated by our LDA results are in good agreement with the experimental data reported in Ref. [42]. The deviation from experiment is less than 5%. In terms of theoretical calculations our result regarding ω_{TO} seems to be closer to experiment than those reported in Refs. [39,40,43]. However, as regards ω_{LO} our computed value is closer to that calculated by

Table 2

Zone-center phonon frequencies (ω_{TO} and ω_{LO}) in units of cm^{-1} for zinc-blende CdSe_xTe_{1-x} at various compositions x .

Material	ω_{TO}	ω_{LO}
CdTe	145.95 ^a	165.52 ^a
	140 ^b	169 ^b
	160 ^c	184 ^c
	153 ^d	174 ^d
	156 ^e	169 ^e
	152 ^f	177 ^f
	150.66 ^a	171.15 ^a
CdSe _{0.50} Te _{0.50}	155.06 ^a	177.17 ^a
CdSe _{0.70} Te _{0.30}	160.71 ^a	185.30 ^a
CdSe	172.28 ^a	202.81 ^a
	192 ^c	224 ^c
	186 ^d	216 ^d
	198 ^e	218 ^e
	187 ^f	224 ^f

^a This work.

^b Expt. Ref. [42].

^c Theor. GGA Ref. [39].

^d Theor LDA. Ref. [39].

^e Theor. Ref. [40].

^f Theor. Ref. [43].

Deligoz et al. [40] than those reported in Refs. [39,43] (the discrepancy between our value and that of Deligoz et al. is less than 3%). For CdSe_xTe_{1-x} ($0 < x < 1$), we have no literature data to which to compare our results. Hence, our results are predictions. As regards CdSe, our results for both ω_{TO} and ω_{LO} are smaller than the theoretical ones reported in Refs. [39,40,43].

The composition dependence of the TO and LO phonon frequencies for zinc-blende CdSe_xTe_{1-x} is illustrated in Fig. 3. We observe that by increasing the Se concentration in the material system of interest both TO and LO phonon frequencies are increased. The behavior is monotonic and reflects the widening of the LO-TO splittings as one goes from CdTe to CdSe. The LO-TO splitting at the Γ high-symmetry point is a consequence of the partial ionic bonding of the system under load and characterizes the long-range electrostatic forces on the atoms of the vibrating lattice.

3.3. Thermal properties

The entropy dependence of temperature for CdTe, CdSe_{0.50}Te_{0.50} and CdSe is shown in Fig. 4. We observe that at low temperatures, the entropy increases rapidly with increasing the temperature T . Then, the functional dependence of the entropy on temperature

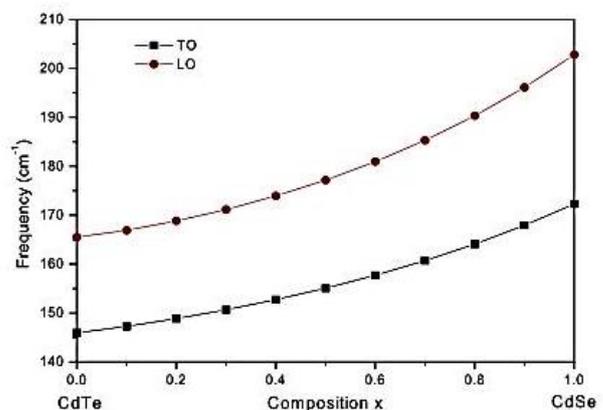


Fig. 3. Frequencies of the TO and LO phonons in zinc-blende CdSe_xTe_{1-x} versus Se content.

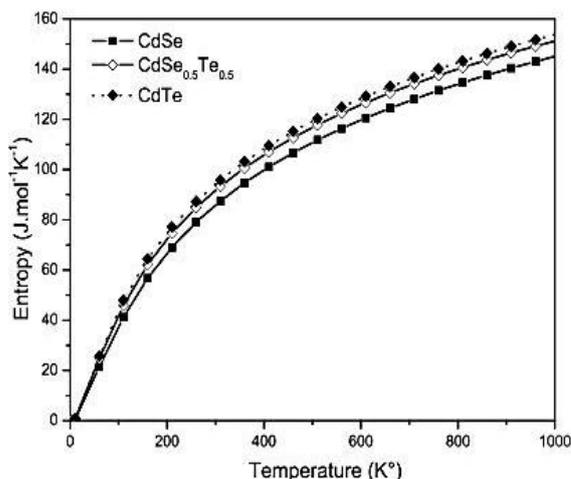


Fig. 4. Entropy versus temperature for zinc-blende CdTe, CdSe_{0.5}Te_{0.5} and CdSe.

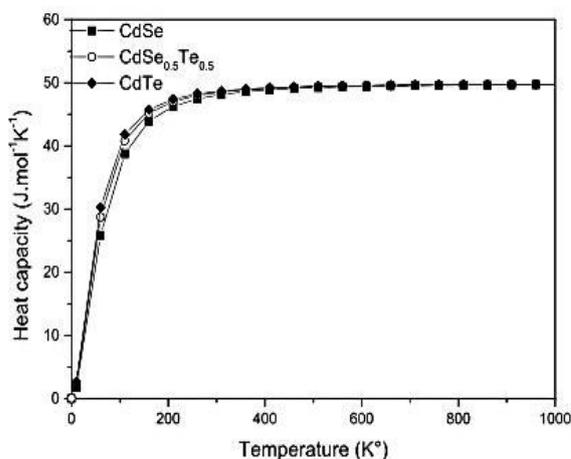


Fig. 5. Heat capacity versus temperature for zinc-blende CdTe, CdSe_{0.5}Te_{0.5} and CdSe.

becomes more like a sublinear behavior: the entropy is proportional to T^α with $\alpha < 1$. As we move across CdTe \rightarrow CdSe_{0.5}Te_{0.5} \rightarrow CdSe, the shape of the curves remains almost similar. Nevertheless, the entropy slightly increases in magnitude.

The variation of the heat capacity as a function of temperature is displayed in Fig. 5. Note that the heat capacity increases quickly with increasing the temperature, then the increase becomes slow and it almost approaches to a constant at high temperatures where it obeys the Debye model and approaches the Dulong–Petit limit suggesting that the thermal energy at high temperature excites all phonon modes. As one goes across CdTe \rightarrow CdSe_{0.5}Te_{0.5} \rightarrow CdSe, the behavior of the heat capacity remains qualitatively almost similar. However, from the quantitative point of view one can see that the heat capacity decreases.

4. Conclusion

In summary, the elastic, vibrational and thermal properties of CdSe_xTe_{1-x} ternary alloys in the zinc-blende structure at different temperatures have been reported using first-principles pseudopotential plane-wave method based on the DFT within the LDA approach. Our findings showed generally good agreement with

the available experimental and theoretical data in the literature. The composition dependence of the elastic constants has been investigated and found to vary non-linearly with the alloy composition x . These parameters are found also to satisfy the traditional mechanical stability conditions for the material system under load. The phonon dispersion curves along with their corresponding DOS are also presented and discussed. The phonon frequencies have been examined and the zinc-blende structure of CdSe_xTe_{1-x} is found to be dynamically stable. The variation of the TO and LO phonon frequencies versus the Se content is found to be monotonic. The entropy and heat capacity and their temperature dependence have been also reported. It is found that when proceeding across CdTe \rightarrow CdSe_{0.5}Te_{0.5} \rightarrow CdSe, the entropy slightly increases in magnitude whereas the heat capacity decreases.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

References

- [1] Z. Loizos, N. Spyrellis, G. Maurin, D. Pottier, J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 269 (1989) 399.
- [2] N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, M.D. Kannan, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 86.
- [3] R.E. Bailey, J.B. Strausburg, S. Nie, J. Nanosci. Nanotechnol. 4 (2004) 569.
- [4] M. Sharma, S. Kumar, L.M. Sharma, T.P. Sharma, M. Husain, Curr. Appl. Phys. 4 (2004) 419.
- [5] Y.C. Li, H.Z. Zhong, R. Li, Y. Zhou, C.H. Yang, Y.F. Li, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 1705.
- [6] I.V. Bodnar, V.S. Gurin, A.P. Molochko, N.P. Solovei, P.V. Prokoshin, K.V. Yumashev, Semiconductors 36 (2002) 298.
- [7] S. Uthanna, P.J. Reddy, Solid State Commun. 45 (1983) 979.
- [8] J.P. Mangalhar, R. Thangaraj, O.P. Agnihotri, Sol. Energy Mater. 19 (1989) 157.
- [9] R. Islam, H.D. Banerjee, D.R. Rao, Thin Solid Films 266 (1995) 215.
- [10] J. Steininger, A.J. Strauss, J. Cryst. Growth 13–14 (1972) 657.
- [11] L. Baufay, D. Dispa, A. Pigeolet, L.D. Laude, J. Cryst. Growth 59 (1982) 143.
- [12] A.P. Belyaev, I.P. Kalinkin, Thin Solid Films 158 (1988) 25.
- [13] P.J. Sebastian, V. Sivaramakrishnan, J. Cryst. Growth 112 (1991) 421.
- [14] N. Matsumura, T. Sakamoto, J. Saraie, J. Cryst. Growth 237–239 (2002) 1550 (part 2).
- [15] L. Hannachi, N. Bouarissa, Superlatt. Microstr. 44 (2008) 794.
- [16] N. Tit, I.M. Obaidat, H. Alawadhi, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 075802.
- [17] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, Comput. Mater. Sci. 25 (2002) 478.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864; W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [19] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [21] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [22] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [23] M. Lopuszyński, J.A. Majewski, Phys. Rev. B 76 (2007) 045202.
- [24] N. Bouarissa, S. Saib, Curr. Appl. Phys. 13 (2013) 493.
- [25] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1861.
- [26] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phys. Rev. B 43 (1991) 7231.
- [27] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 515, and references therein.
- [28] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. Appl. Phys. 103 (2008) 013506; S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, J. Appl. Phys. 104 (2008) 076107.
- [29] C. Lee, X. Gonze, Phys. Rev. B 51 (1995) 8610.
- [30] S.Q. Wang, J. Cryst. Growth 287 (2006) 185.
- [31] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [32] C.-L. Fu, K.-M. Ho, Phys. Rev. B 28 (1983) 5480.
- [33] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Paff, J. Phys. Chem. 68 (1964) 3021.
- [34] L. Hannachi, N. Bouarissa, Phys. B 404 (2009) 3650.
- [35] H.J. McSkimin, D.G. Thomas, J. Appl. Phys. 33 (1962) 56.
- [36] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 175406.
- [37] Z.-J. Wu, E.-J. Zhao, H.-P. Xiang, X.-F. Hao, X.-J. Liu, J. Meng, Phys. Rev. B 76 (2007) 054115.
- [38] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, Eur. Phys. J. B 73 (2010) 185.
- [39] L. Guo, S. Zhang, W. Feng, G. Hu, W. Li, J. Alloys Compd. 579 (2013) 583.
- [40] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Phys. B 373 (2006) 124.
- [41] N. Bouarissa, S. Saib, J. Appl. Phys. 108 (2010) 113710; N. Bouarissa, S. Saib, J. Appl. Phys. 111 (2012) 069901.
- [42] J.M. Rowe, R.M. Nicklow, D.L. Price, K. Zanio, Phys. Rev. B 10 (1974) 671.
- [43] A. Dal Corso, S. Baroni, R. Resta, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B 47 (1993) 3588.

First principles study of structural, elastic and piezoelectric properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys in the wurtzite structure

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 194.27.240.63

This content was downloaded on 06/09/2015 at 15:08

Please note that [terms and conditions apply](#).

First principles study of structural, elastic and piezoelectric properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys in the wurtzite structure

S Saib, S Benyettou, N Bouarissa and S Ferahtia

Laboratory of Materials Physics and its Applications, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

E-mail: n_bouarissa@yahoo.fr

Received 18 September 2014, revised 2 January 2015

Accepted for publication 15 January 2015

Published 25 February 2015



CrossMark

Abstract

We performed density functional theory studies of the structural, elastic and piezoelectric properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ in the wurtzite structure. The compositional dependence of such properties of interest over the whole composition range was analyzed and discussed using an *ab initio* pseudopotential approach under the virtual crystal approximation within both the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). For parent compounds, i.e. CdTe and CdSe, our findings agree well with the available data in the literature. Our results for piezoelectric properties for the alloy under load in the wurtzite structure are reported for the first time and may serve as a reference for future studies. It is found that the employment of the GGA instead of the LDA has an effect on the structural, elastic and piezoelectric parameters of the material of interest.

Keywords: structural properties, elastic properties, piezoelectric properties

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Wide band gap II-VI compound semiconductors are expected to be one of the most vital materials for high performance optoelectronic devices such as light-emitting diodes and laser diodes operating in the blue or ultraviolet spectral region. In addition, the high ionicity of these compounds makes them good candidates for high electro-optical and electro-mechanical coupling [1, 2].

CdTe belongs to the II-VI family. It is sandwiched with calcium sulfide to form a p-n junction photovoltaic solar cell. It is suitable for thin film solar cells, infrared optics, detectors and electro-optic modulators. CdSe is also a II-VI compound semiconductor. It is an n-type semiconducting material that is transparent to infra-red light. However, p-type doping of CdSe occurs using nitrogen. It has applications for optoelectronic devices, laser diodes, biomedical imaging, nano-sensing, high-efficiencies solar cells and thin-film transistors. Both compounds of interest exist in zinc-blende and wurtzite structures or in mixed zinc-blende/wurtzite phases. Depending on the growth conditions, one can stabilize one of the two

crystal structures either by epitaxial strain on proper substrates or buffer layers or by controlling the growth temperature.

By combining these two compounds that have different physical properties, one can obtain the ternary semiconductor alloy $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, which has new properties that are intermediate between those of CdTe and CdSe. $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary mixed crystals have semiconducting properties, which are especially suitable for the conversion of solar energy to electrical energy in photovoltaic or photo electro-chemical devices [3, 4]. Due to the technological importance of these materials, the experimental and theoretical studies of fundamental properties of such materials have attracted much attention in recent years [5–10]. Nevertheless, as compared to the zinc-blende structure, only a few studies have been conducted for $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ in the wurtzite structure. This has prompted us to take such a study for wurtzite $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

In the present work, we have performed an *ab initio* study based on the density functional theory (DFT) within both the LDA and the GGA under the virtual crystal approximation (VCA) so as to investigate the structural,

elastic and piezoelectric properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ in the wurtzite structure. The alloy composition has been varied over the whole range of Se content starting from $x=0$ (CdTe) up to $x=1$ (CdSe). To the best of our knowledge, the piezoelectric properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys in the wurtzite structure have been reported for the first time.

The paper is organized as follows: In section 2, a brief description of the method used and details of the calculations are given. In section 3, the results of structural, elastic and piezoelectric properties of the material in question are presented and analyzed. A conclusion is drawn in the last section.

2. Computational details

To perform DFT calculations, we use the norm conserving Troullier and Martins [11] pseudopotentials for the interactions of the electrons and the ion cores, together with the LDA for exchange and correlation in the scheme of Ceperley–Alder [12] as parameterized by Perdew and Zunger [13] and the GGA with the Perdew *et al* [14] form. The electronic wave functions are expanded in a plane wave basis set with the energy cut-off of 140 Ry, which was found to be enough for the convergence of the total energy to an accuracy of about 1 mRy per formula unit. For the Brillouin zone sampling, $10 \times 10 \times 8$ Monkhorst and Pack [15] meshes were used for both CdTe and CdSe compound semiconductors. These meshes ensure a convergence of total energy to less than 1 meV/atom.

All the calculations are implemented through the abinit code [16]. The pseudoatom calculations are performed for Cd 4d10 5s2, Se 4s2 4p4 and Te 5s2 5p4. The elastic constants are determined by computing the energy response of the system with respect to the strain perturbation [17]. The piezoelectric tensor components e_{ij} are calculated from the second derivatives of the total energy with respect to strain and the electric field [17], all of which are obtained from the density functional perturbation theory [18]. The treatment of the alloy system of interest is based on the VCA.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The equilibrium structural parameters, namely a , c , u , B and B' , are computed by minimizing the crystal total energy calculated for different values of lattice constants and fitting to the Murnaghan's equation of state. Our results regarding these parameters for wurtzite $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys at various compositions x are listed in table 1. Also shown for comparison are the available experimental and theoretical data reported in the literature. Note that for wurtzite CdTe ($x=0$), our LDA-calculated a and c are slightly underestimated with respect to the experiment [19]. This is not the case when using GGA where our determined values are overestimated with respect to the experiment [19]. The results

are consistent with the general trends of the DFT-LDA and DFT-GGA approaches [22]. In terms of theoretical calculations, our LDA results are closer to the experiment [19] than those reported in [9] using an all electron full potential linearized augmented plane wave method. For $x=0.50$, our LDA results are compared to those of [9] and are found to be smaller. However, one can notice that our GGA calculated results agree well with those of [9]. In regard to B , our LDA-obtained value seems to be larger than that of [9]. Nevertheless, our GGA value agrees to within a few percent with that of [9]. For the compositions $x=0.3$ and $x=0.7$, our results are predictions and may serve as a reference for future studies. For wurtzite CdSe ($x=1$), our LDA results regarding a and c agree to within a few percent within the experimental values reported in [20]. Moreover, they show better agreement with the experiment than the theoretical values computed in [9]. However, our GGA results are overestimated with respect to the experiment [20]. The same conclusion can be drawn for the bulk modulus where the deviation between our LDA calculation and the experiment is less than 3%. The deviation seems to be larger when using the GGA approach instead of the LDA one. In the wurtzite configuration, which is not fixed by any symmetry consideration [22] at the ideal values $u_0 = \frac{3}{8}$ and $(c/a)_0 = \sqrt{\frac{8}{3}}$, all four nearest-neighbor distances are equal, and all bond angles are ideal tetrahedral angles. The computed u in the present work is in very good agreement with the experimental one reported in [21].

The composition dependence of the structural parameters, namely a , c and u for wurtzite $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach, is shown in figure 1. We observe that both parameters a and c decrease monotonically when proceeding from wurtzite CdTe to wurtzite CdSe. This is not the case for u where the variation is non-monotonic. It decreases first when going from $x=0$ up to $x=0.2$, then it increases slightly from $x=0.2$ to $x=0.6$ and rapidly from $x=0.6$ up to $x=1$. The fit of our data regarding a and c parameters by a least-squares procedure has given the following analytical expressions:

$$a(x) = 4.48 - 0.11x - 0.10x^2 \quad (1)$$

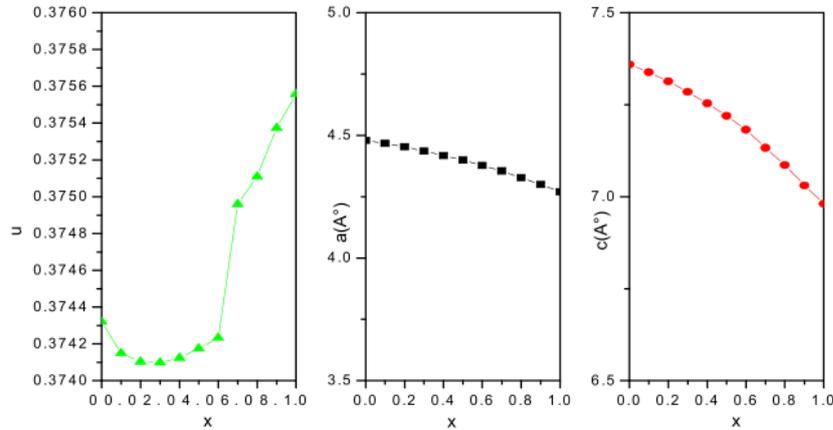
$$c(x) = 7.36 - 0.18x - 0.20x^2 \quad (2)$$

where a and c are expressed in angstroms. The quadratic terms in equations (1) and (2) stand for the lattice constant bowing parameters. Their values indicate that these two parameters exhibit a small deviation from Vegard's law, i.e. from the linearity. The small deviation can be due to the small lattice mismatch between the end binary compounds of the alloy of interest. Such a deviation from Vegard's rule has also been reported for other II-VI semiconducting ternary alloys [23].

The variation of the bulk modulus as a function of the alloy composition x for wurtzite $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach is displayed in figure 2. Note that the bulk modulus increases monotonically and non-linearly with increasing the alloy composition x , thus exhibiting a large bowing parameter. This suggests that the alloy under load becomes less compressible as far as the composition x becomes larger. Our

Table 1. Equilibrium constants a and c along with their ratio c/a , internal parameter u , bulk modulus B and its pressure derivative B' for wurtzite-CdSe $_x$ Te $_{1-x}$ alloys ($0 \leq x \leq 1$).

Alloy composition x	a (\AA)	c (\AA)	(c/a)	(u)	B (GPa)	B'
0	4.48 ^a	7.360 ^a	1.6427 ^a	0.3743 ^a	46.36 ^a	4.89 ^a
	4.69 ^b	7.70 ^b	1.6399 ^b	0.3746 ^b	38.70 ^b	
	4.68 ^c	7.65 ^c			34.621 ^c	
	4.57 ^d	7.47 ^d				
0.3	4.44 ^a		1.6421 ^a	0.3741 ^a	47.88 ^a	4.69 ^a
0.5	4.40 ^a		1.6413 ^a	0.3742 ^a	49.42 ^a	4.69 ^a
	4.43 ^b		1.6317 ^b	0.3758 ^b	41.98 ^b	
	4.437 ^c		1.6811 ^c		39.135 ^c	
0.7	4.36 ^a		1.6378 ^a	0.3750 ^a	51.54 ^a	4.69 ^a
1	4.27 ^a	6.980 ^a	1.6349 ^a	0.3756 ^a	56.45 ^a	4.68 ^a
	4.56 ^b	7.46 ^b	1.6360 ^b	0.3752 ^b	50.90 ^b	
	4.34 ^c	7.27 ^c		0.3759 ^f	43.635 ^c	
	4.3 ^e	7.01 ^e			55 ^e	

^a This work LDA;^b This work GGA;^c Theor. [9];^d Exp. [19];^e Exp. [20];^f Exp. [21].**Figure 1.** Lattice parameters a and c and internal parameter u versus alloy composition x for wurtzite-CdSe $_x$ Te $_{1-x}$ using the LDA approach.

obtained LDA data for B are fitted by a least-squares procedure, giving the following analytical expression:

$$B(x) = 46.48 + 1.87x + 7.93x^2 \quad (3)$$

where B is expressed in GPa. The large value of the bulk modulus bowing parameter confirms the non-linear behavior of B versus x .

3.2. Elastic constants and related properties

Elastic properties of a solid are important because they are related to various fundamental solid state properties such as interatomic potentials, equation of state and phonon spectra. The elastic properties of a hexagonal crystal are described by five independent elastic constants: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} and C_{44} . In the present work, the elastic constants of the material in

question are calculated for various compositions of x ranging from 0 to 1. Our results are given in table 2. Also shown for comparison are the available experimental and previous theoretical data reported in the literature. We observe that for wurtzite CdTe ($x=0$), our LDA results agree reasonably well with the theoretical data reported by Martin [25]. The situation seems to be different for our GGA results, which are underestimated with respect to those of [25]. This is not the case when comparing our LDA results with the theoretical values reported by Yadawa [24], where one can note that except for C_{11} and C_{44} , our C_s are much larger than those of [24]. For wurtzite CdSe ($x=1$), our LDA results seem to agree with the experimental ones reported in [26] to within 8% and deviate from the theoretical calculation reported recently by Sarasamak *et al* [27] by less than 10%. As compared to LDA,

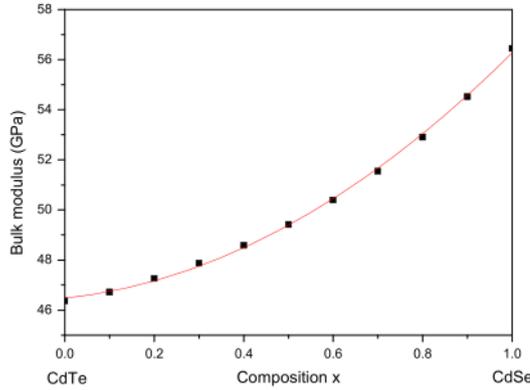


Figure 2. Bulk modulus versus alloy composition x for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach.

our results obtained by the GGA approach deviate much more from those of [26, 27]. In regard to $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), no data are so far available in the literature for Cs to the best of our knowledge; hence, our results may serve as a reference for future studies.

We define β as the relative change of the c -axis as a function of the deformation of the a -axis. Thus, $\frac{1}{\beta}$ indicates the anisotropy of linear compressibility along the c -axis, with respect to the a -axis, and a value of 1.0 implies the isotropic compressibility. $\frac{1}{\beta}$ can be written as [28]

$$\frac{1}{\beta} = \frac{(C_{33} - C_{13})}{(C_{11} + C_{12} - 2C_{13})} \quad (4)$$

According to our results (see table 2) obtained from both the LDA and GGA approaches, all the anisotropy of linear compressibility are larger than 1. Nevertheless, one can note that $\frac{1}{\beta}$ of wurtzite-CdSe is smaller than that of wurtzite-CdTe. Thus, as one proceeds from wurtzite-CdTe ($x=0$) to wurtzite-CdSe ($x=1$), the material of interest tends to have an isotropic compressibility, especially for higher Se concentrations.

The variation of the elastic constants as a function of the alloy composition x for wurtzite $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach is plotted in figure 3. Note that except for C_{44} , all the remaining C_{ij} 's increase with increasing the composition x . The increase is monotonic and non-linear. The elastic constant C_{44} decreases with increasing x . The behavior of C_{44} is also monotonic. Furthermore, one can note that the elastic constants of wurtzite CdSe are larger than those of wurtzite CdTe. This suggests that wurtzite CdSe is mechanically stronger than wurtzite CdTe. For all compositions x of interest, the values of C_{44} are smaller than those of C_{11} and C_{33} . This reflects the weak resistance to shear deformation compared to the compressional deformations. Our data concerning Cs are fitted by a least-squares procedure, giving the following analytical expressions:

$$C_{11}(x) = 69.14 - 2.31x + 11.79x^2 \quad (5a)$$

$$C_{12}(x) = 38.19 + 3.62x + 6.86x^2 \quad (5b)$$

$$C_{13}(x) = 30.93 + 4.21x + 6.19x^2 \quad (5c)$$

$$C_{33}(x) = 81.41 - 0.84x + 8.46x^2 \quad (5d)$$

$$C_{44}(x) = 13.21 - 1.75x + 2.00x^2 \quad (5e)$$

The determination of elastic constants makes it possible to proceed with the bulk sound speeds, as follows [29]:

The shear wave speed (v_s) and compressional wave speed (v_p) are determined as

$$v_s = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

where

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (7)$$

with

$$\begin{cases} G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \\ G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \end{cases} \quad (8)$$

and ρ is the density.

$$v_p = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

where B represents the bulk modulus, which can be obtained as

$$B = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (10)$$

The knowledge of v_s and v_p may allow one to calculate the average sound speed v_m through the relation

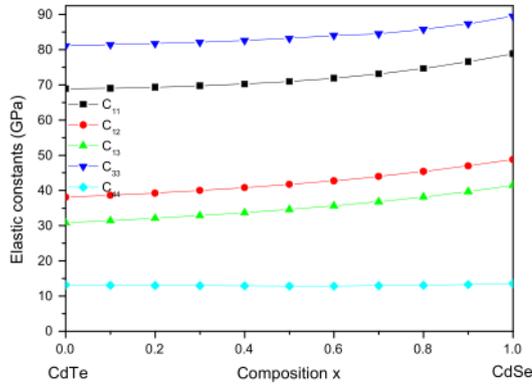
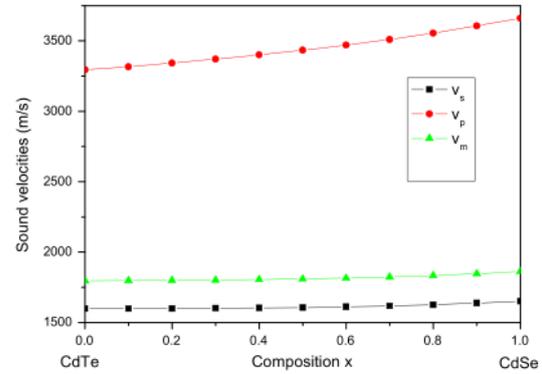
$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (11)$$

The sound velocities as calculated from these relations for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) using the LDA approach are given in table 3. Due to the lack of both experimental and theoretical data in the literature regarding these parameters for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, to the best of the authors knowledge, our results are only for a reference which would be beneficial to verify experimentally. In figure 4, we display the dependence of the sound velocities, namely v_s , v_p and v_m on the alloy composition x of wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach. Note that all the parameters of interest increase monotonically with increasing the alloy composition x upon going from CdTe ($x=0$) to CdSe ($x=1$). Since the sound velocities are directly derived from the elastic constants, one would expect a similar qualitative behavior. However, this behavior is slightly different because of the mass density involved in the sound velocity, which changes as a function of the alloy composition x .

Table 2. Elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} and C_{44}) and anisotropy of linear compressibility ($1/\beta$) for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys ($0 \leq x \leq 1$).

Alloy composition x	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	$1/\beta$
0	68.93 ^a	38.09 ^a	30.82 ^a	81.10 ^a	13.17 ^a	1.11 ^a
	51.99 ^b	27.99 ^b	22.17 ^b	60.34 ^b	10.61 ^b	1.07 ^b
	63.96 ^c	15.71 ^c	13.66 ^c	65.70 ^c	16.38 ^c	
	62.2 ^d	35.9 ^d	29.1 ^d	68.9 ^d	13.1 ^d	
0.3	69.72 ^a	40.01 ^a	32.87 ^a	82.14 ^a	12.91 ^a	1.12 ^a
0.5	70.94 ^a	41.72 ^a	34.60 ^a	83.21 ^a	12.83 ^a	1.12 ^a
	53.88 ^b	30.37 ^b	24.53 ^b	61.84 ^b	10.56 ^b	1.06 ^b
0.7	73.15 ^a	44.00 ^a	36.79 ^a	84.49 ^a	12.95 ^a	1.09 ^a
	78.88 ^a	48.81 ^a	41.48 ^a	89.48 ^a	13.51 ^a	1.07 ^a
1	62.76 ^b	36.39 ^b	30.17 ^b	70.36 ^b	11.93 ^b	1.04 ^b
	74.1 ^c	45.2 ^c	39.3 ^c	83.6 ^c	13.17 ^c	
	80 ^f	47 ^f	40 ^f	92 ^f	15 ^f	

^a This work LDA;
^b This work GGA;
^c Theor. [24];
^d Theor. [25];
^e Exp. [26];
^f Theor. [27].

**Figure 3.** Elastic constants versus alloy composition x for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach.**Figure 4.** Shear wave speed (v_s), compressional wave speed (v_p) and average sound speed (v_m) versus alloy composition x for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach.**Table 3.** Calculated (this work) shear wave speed (v_s), compressional wave speed (v_p), average sound speed (v_m) and Debye temperature (θ_D) for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys ($0 \leq x \leq 1$) using the LDA approach.

Alloy composition x	v_s (m s ⁻¹)	v_p (m s ⁻¹)	v_m (m s ⁻¹)	θ_D (K)
0	1598.05	3294.34	1795.78	168.42
0.3	1601.65	3370.82	1801.78	170.71
0.5	1606.77	3433.46	1808.91	172.87
0.7	1617.89	3509.63	1822.74	176.09
1	1651.97	3661.09	1862.93	183.82

We have also determined the Debye temperature (θ_D) using the expression [29]

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (12)$$

where h , k_B , n and V are the Planck's constant, the Boltzmann's constant, the number of atoms in the unit cell and the volume of the unit cell.

Our LDA results concerning θ_D for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys at various compositions x are listed in table 3.

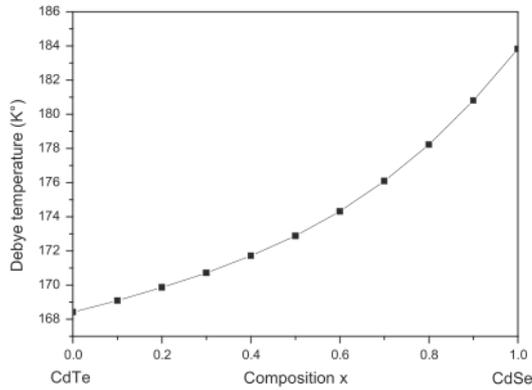


Figure 5. Debye temperature versus alloy composition x for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach.

Table 4. Piezoelectric constants for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys ($0 \leq x \leq 1$).

Alloy composition x	$e_{31}(\text{C m}^{-2})$	$e_{33}(\text{C m}^{-2})$	$e_{15}(\text{C m}^{-2})$
0	-0.085 ^a -0.026 ^b	0.007 ^a -0.036 ^b	-0.027 ^a 0.007 ^b
0.3	-0.088 ^a	0.054 ^a	-0.034 ^a
0.5	-0.010 ^a -0.042 ^b	0.087 ^a 0.007 ^b	-0.041 ^a 0.005 ^b
0.7	-0.120 ^a	0.129 ^a	-0.054 ^a
1	-0.161 ^a -0.090 ^b -0.160 ^c	0.218 ^a 0.127 ^b 0.347 ^c	-0.090 ^a -0.047 ^b -0.138 ^c

^a This work LDA;

^b This work GGA;

^c Known data from [31].

Once again our results are only for a reference for future studies. In figure 5, the Debye temperature for the wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ is plotted against the alloy composition x using the LDA approach. Note that as one goes from wurtzite-CdTe to wurtzite-CdSe, θ_D increases monotonically and non-linearly, thus giving more diverse opportunities for obtaining θ_D by varying the alloy composition x .

3.3. Piezoelectric properties

Tetrahedral semiconductors of the II-VI type are within the piezoelectric materials which have attracted interest for computational studies [30]. Three independent non-zero piezoelectric constants, namely e_{31} , e_{33} and e_{15} in the hexagonal wurtzite phase, characterize the full piezoelectric tensors of such crystals. The calculated e_{ij} are listed in table 4 and compared to previous data, which are only available for wurtzite CdSe [31]. Note that for wurtzite CdSe, our calculated e_{31} using the LDA approach is in excellent agreement with that reported in [31]. In addition, the agreement between our LDA computed e_{15} and that reported in [31] is reasonable. However, a somewhat larger discrepancy between our LDA calculated e_{33} and that of [31] can be noticed. On the other

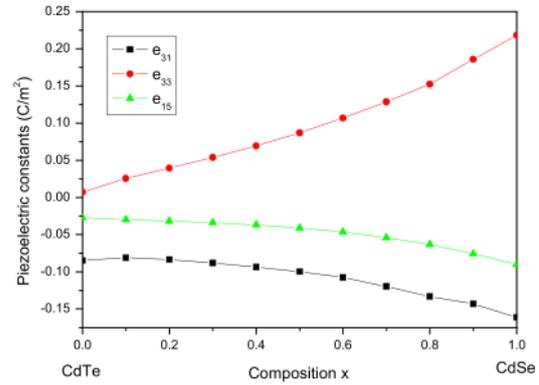


Figure 6. Piezoelectric constants versus alloy composition x for wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach.

hand, our GGA results are largely different from those of [31]. Considering the well-known experimental uncertainties in the measurement of piezoelectric constants, one can conclude that our LDA findings are in reasonable agreement with the experiment [31].

The variation of the piezoelectric constants as a function of the alloy composition x in the wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ using the LDA approach is shown in figure 6. We observe that as x increases upon going from 0 to 1, both piezoelectric constants e_{31} and e_{15} decrease. This can be traced back to the ionic contribution that tends to prevail over the electronic ‘clamped-ion’ term as the anion becomes lighter. A similar trend has been reported by Barnardini *et al* [32] for III-V nitrides. The situation is quite different for e_{33} , which increases with increasing x . The behaviour exhibited by all piezoelectric constants is monotonic and non-linear. Interestingly, one can note that e_{33} of wurtzite-CdSe is larger than that of wurtzite-CdTe. This is closely related to the difference of the electric polarizability between Se and Te atoms. Another interesting trend is the connection between the chemical nature of the anion and the piezoelectric constant. The fit of our LDA data by a least-squares procedure gives the following analytical expressions:

$$e_{31}(x) = -0.083 + 0.011x - 0.089x^2 \quad (13a)$$

$$e_{33}(x) = 0.013 + 0.096x + 0.106x^2 \quad (13b)$$

$$e_{15}(x) = -0.030 + 0.013x - 0.071x^2 \quad (13c)$$

4. Conclusion

In conclusion, we have presented *ab initio* plane-wave pseudopotential calculations of structural, elastic and piezoelectric properties of the wurtzite- $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys. Our calculations were mainly based on the DFT within the LDA and GGA approaches under the VCA. The compositional dependence of the properties of interest over the whole compositional range from wurtzite-CdTe to wurtzite-CdSe

has been examined and discussed. Generally, the agreement between our LDA results and the available experimental and previous theoretical data reported in the literature was found to be reasonably good. Our GGA results differ from those of the LDA ones, thus suggesting that the use of the GGA approach affects our findings of structural, elastic and piezoelectric parameters of the material of interest. For most concentrations of the alloy under load, our findings are predictions and may serve for a reference for future studies. In most cases, the studied features exhibited a monotonic behavior with the alloy composition x . All the investigated parameters were expressed by a quadratic function of the alloy composition x considering the bowing parameter.

References

- [1] Van de Walle C G (ed) 1993 *Wide Band-gap Semiconductors* (North-Holland: Elsevier) pp 9–10
- [2] Kasap S and Capper P (ed) 2007 *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (New York: Springer)
- [3] Loizos Z, Spyrellis N, Maurin G and Pottier D 1989 *J. Electroanal. Chem.* **269** 399
- [4] Muthukumarasamy N, Balasundaraprabhu R, Jayakumar S and Kannan M D 2007 *Mater. Chem. Phys.* **102** 86
- [5] Ravichandran D, Xavier F P, Sasikala S and Babu S M 1996 *Bull. Mater. Sci.* **19** 437
- [6] Hannachi L and Bouarissa N 2008 *Superlatt. Microstr.* **44** 794
- [7] Azhniuk Y M, Hutyck Y I, Lopushansky V V, Prots L A, Gomonnai A V and Zahn D R T 2009 *Phys. Status Solidi C* **6** 2064
- [8] Muthukumarasamy N, Jayakumar S, Kannan M D and Balasundaraprabhu R 2009 *Sol. Energy* **83** 522
- [9] Reshak A H, Kityk I V, Khenata R and Auluck S 2011 *J. Alloy. Compd.* **509** 6737
- [10] Ouendadji S, Ghemid S, Bouarissa N, Meradji H and Hassan F E-H 2011 *J. Mater. Sci.* **46** 3855
- [11] Troullier N and Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [12] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [13] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [14] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] Gonze X et al 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [17] Wu X, Vanderbilt D and Hamann D R 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035105
- [18] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A and Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [19] Hosseini S M 2008 *Physica B* **403** 1907
- [20] Yu P Y and Cardona M 2001 *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties* (Berlin: Springer-Verlag)
- [21] Ley L, Pollak R A, McFeely F R, Kowalczyk S P and Shirley D A 1974 *Phys. Rev. B* **9** 600
- [22] Saib S and Bouarissa N 2005 *Eur. Phys. J. B* **47** 379
- [23] Zerroug S, Gueddim A, Khan M A and Bouarissa N 2013 *Superlatt. Microstruct.* **53** 155
- [24] Yadawa P K 2013 *Communic. Appl. Sci.* **1** 47
- [25] Martin R M 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4546
- [26] Berlincourt D, Jaffe H and Shiozawa L R 1963 *Phys. Rev.* **129** 1009
- [27] Sarasamak K, Limpjumnong S and Lambrecht W R L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035201
- [28] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J and Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891
- [29] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909
- [30] Ferahtia S, Saib S, Bouarissa N and Benyettou S 2014 *Superlatt. Microstr.* **67** 88
- [31] Adachi S 2005 *Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Chichester: Wiley)
- [32] Bernardini F, Fiorentini V and Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** R10024