



Université Larbi Ben m'hidi O.E.B
Faculté Des Sciences Exactes et S.N.V.
Département Sciences De la Matière

جامعة العربي بن مهيدي أم البواقي
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة

N° d'ordre : M.../2023

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master en Physique

Option physique des matériaux

Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages semi-conducteurs $Ba_xPb_{1-x}S$ pour les dispositifs optoélectroniques

Par : Badra BENKHEDIR
Khaoula BERKANI

Dirigé par : Dr Souheyla. Gagui
Co-encadreur : Dr Abdallah. MELLOUKI

Devant le jury de soutenance suivant :

Soutenu le : 03 /07 /2023

Président : Pr Hichem. FARH

Examineur : Pr Toufik. ZIAR

Année Universitaire 2022-2023



Remerciement

*En premier lieu, nous tiens à remercier **DIEU** le tout puissant, mon créateur pour m'avoir donné la force pour accomplir ce travail.*

Nous adressons mes vifs remerciements à mon encadreur

*Dr. **Souheyla GAGUI** enseignante à l'université l'arbi Ben M'hidi d'Oum el Bouaghi d'avoir accepté de m'encadrer et de diriger le travail présenté dans ce mémoire, pour sa compréhension, sa patience, sa gentillesse, et ces remarques qui nous m'ont été précieuses, et qui a été toujours disponible pour m'orienter à entreprendre les bonnes décisions.*

Nous espérons être à la hauteur de sa confiance.

*Nous tenons à remercier chaleureusement **Dr. Abd Allah MELLOUKI** enseignant à l'université l'arbi Ben M'hidi de Oum el Bouaghi d'avoir accepté de diriger ce projet. J'apprécie ses conseils et ses qualités humaines, ainsi que ses discussions scientifiques et fructueuses, et il n'a jamais cessé de m'encourager pendant la préparation de ma thèse.*

*Nous tenons à exprimer ma profonde gratitude à **Dr. Hichem FARH** enseignant à l'Université l'arbi Ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, pour l'honneur d'avoir accepté la présidence du jury de thèse.*

*Nous aimerions remercier les membres du jury, **Dr. Toufik ZIAR** à l'Université l'arbi Ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.*

Nous remercions aussi tous les enseignants du département de science de la matière pour leurs efforts et la qualité de formation qui nous ont prodiguées le long de notre parcours.

Sans oublier, de remercier tous ceux qu'ils m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.



Dédicace

Je dédie cet ouvrage

*À mon père **M. BENKHEDIR**, qui trouvera aujourd'hui le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit.*

Que dieu te garde dans son vaste paradis.

*À ma mère **F. TELDJOUN** qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*À mon héros, qui a toujours été et sera toujours à mes côtés, mon fiancé **Nadhir**, j'espère que Dieu le protège toujours.*

Ensemble jusqu'à notre vieillesse.

À mes frères, mes sœurs et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

À ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès

À tous ceux que j'aime.

Merci !

Badra

Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut.
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour,
le respect, la reconnaissance, aussi, c'est tout simplement
que, je dédie ce travail*

A mes chers parents

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous
me portez depuis mon enfance et j'espère que votre
bénédictioin m'accompagne toujours.*

A ma chère sœur chaima, que Allah la garde dans son vaste paradis

À ma belle et adorables sœur Ramia

A mes frères : Souhib et Mouad,

A mon très cher fiancé Sami,

*Que sans son aide, ses conseils et ses encouragements
ce travail n'aurait vu le jour,*

À mes amis : Hourhan, Nessrin, Amal, Ghada, Sawsen, Karima, Dalal

À tous ceux qui me sont chers et proches

*A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce travail.*

Berkani khaoula

LISTE DES FIGURES

Numéro du Figure	Titre de la Figure	Page
Figure I. 1	Maille cristallographique de la structure zinc blende.	8
Figure I. 2	Maille cristallographique de la structure NaCl.	8
Figure I. 3	Maille cristallographique de la structure CsCl.	9
Figure I. 4	Maille cristallographique de la structure wurtzite.	9
Figure I. 5	Maille cristallographique de la structure NiAs.	10
Figure I. 6	Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points de haute symétrie.	12
Figure II. 1	Code Wien2K.	31
Figure II. 2	Principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent.	32
Figure II. 3	Cycle auto-cohérent SCF.	33
Figure II. 4	Structure du programme Wien2k.	34
Figure III. 1	Interface de travail du WIEN2K.	37
Figure III. 2	Structure cristalline des composants PbS et BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	39
Figure III. 3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume ($a.u^3$) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	40
Figure III. 4	Variation de paramètre de maille (a) en fonction de la concentration x pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	44
Figure III. 5	Variation de module de compressibilité B en fonction de la concentration x pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	44

Figure III. 6	Structures de bandes des composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$ en utilisant l'approximation TB-mBJ.	46
Figure III. 7	Variation d'énergie du gap (eV) en fonction de la concentration x pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	48
Figure III. 8	Variation de la partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	51
Figure III. 9	Variation de la partie réelle ε_1 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	53
Figure III. 10	Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	54
Figure III. 11	Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ (notre travail et les modèles théoriques) en fonction de l'énergie du gap (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	57
Figure III. 12	(a) Variation des valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de la concentration x (b) Variation des valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de l'énergie de gap (eV) avec les modèles théoriques (Reddy, Herve, Moss, Ravindra) l'énergie pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	58
Figure III. 13	Variation de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de la concentration x pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.	60

Figure III. 14	(a)Variation de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction d'énergie (eV) pour les composent PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$ (b) Variation de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction d'énergie (eV) pour AuBS ₂ , AuBSe ₂ , AuBTe ₂ , AuAlTe ₂ .	61
Figure III. 15	Variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction d'énergie (eV) pour les composent PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.	63
Figure III. 16	Variation de la conductivité $\sigma(\omega)$ en fonction d'énergie (eV) pour les composent PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.	65
Figure III. 17	Variation de l'énergie perdu $L(\omega)$ en fonction d'énergie (eV) pour les composent PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.	67

LISTE DES TABLEAUX

Numéro du tableau	Titre du tableau	Page
Tableau I.01	Configurations électroniques des éléments étudiés.	10
Tableau III.01	Position atomique du composant binaire PbS et BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.	38
Tableau III.02	Paramètre du réseau a (Å) des alliages $Pb_x Ba_{1-x} S$ pour différentes concentrations $0 \leq x \leq 1$.	42
Tableau III.03	Module de compressibilité (B) des alliages $Pb_x Ba_{1-x} S$ pour différentes concentrations $0 \leq x \leq 1$.	43
Tableau III.04	Energie de gap (eV) des alliages $Pb_x Ba_{1-x} S$ pour différentes concentrations $0 \leq x \leq 1$.	47
Tableau III.05	Valeurs du $\epsilon_1(0)$, $n(0)$, $R(0)$ (notre travail, modèles théoriques, travaux expérimentales et théoriques) des alliages $Pb_x Ba_{1-x} S$ pour différentes concentrations $0 \leq x \leq 1$.	55

LISTE DES SYMBOLES

LED : diodes électroluminescentes.

FP-LAPW : la méthode des ondes planes améliorées et linéarisées.

NaCl : structure rock salt.

WIEN2K: le code WIEN2K.

II-VI : alliage de la deuxième colonne et cinquième colonne du tableau périodique.

IV-VI : alliage de la quatrième colonne et sixième colonne du tableau périodique.

CFC : cubique à face centrée.

DFT : théorie fonctionnelle de la densité.

LDA : approximation de la densité locale.

GGA : approximation du gradient généralisé.

WC-GGA : approximation du gradient généralisé du Z. Wu et R.E. Cohen (WC).

MBJ-GGA : approximation du potentiel modifié par Becke et Johnson et récemment publiée par Tran et Blaha.

V_{kc} : Potentiel Kohn et Sham.

E_{xc} : l'énergie d'échange corrélation

LSDA : approximation de la densité spin orbite locale

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	2
<i>Chapitre I : Présentation des matériaux étudiés</i>	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Alliage.....	4
I. 2.1. Définition d'un alliage.....	4
I.2.2. Caractéristiques des alliages.....	4
I.2.3. Classification des alliages.....	6
I.3. Caractéristiques des composés.....	7
I. 3.1. Structure cristalline.....	7
I. 3.2. Configuration électronique des composés.....	10
I.4. Première zone de Brillouin.....	11
I. 4.1. Points de haute symétrie.....	11
I.4.2. Lignes de haute symétrie.....	11
I.5. Conclusion.....	12
<i>Chapitre II : Notion théoriques et méthodes de calcul</i>	
II.1. Introduction.....	14
II.2. Equation de Schrödinger.....	14
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	15
II.4. Approximation de Hartree-Fock.....	16
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	17
II.5.1. Fondement Théorique	17
II.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	17
II.5.3. Equations de Kohn et Sham	18
II.5.4. Energie d'échange et corrélation...	19
II. 5.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	20

II.5.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	21
II. 5.4.2.1. L'approximation WC-GGA.....	22
II.5.4.2.2. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA.....	22
II.6. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	24
II.7. Code Wien2K.....	31
II.8. Conclusion	34
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
III.1. Introduction.....	36
III.2. Méthodes de calculs.....	36
III.3. Propriétés structurales.....	37
III.4. Propriétés électroniques.....	45
III.5. Propriétés optiques.....	48
III.5.1. Partie imaginaire de la fonction diélectrique.....	50
III.5.2. Partie réelle de la fonction diélectrique.....	52
III.5.3. Indice de réfraction.....	55
III.5.4. Absorption.....	59
III.5.5. Réflectivité.....	62
III.5.6. Conductivité.....	64
III.5.7. L'énergie perdu	66
III.6. Conclusion.....	68
Conclusion générale	70
Références	71



Introduction générale



INTRODUCTION GENERALE :

Actuellement, le progrès technologique et industriel dépend fortement du progrès matériel. La conception assistée par ordinateur des matériaux est apparue comme la méthode la plus efficace pour la recherche en science des matériaux. Cela reflète les progrès récents de la théorie électronique pour l'explication de certains résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En outre, la technologie des semi-conducteurs a permis l'utilisation des matériaux fabriqués tels que les super-bobines, les puits quantiques et les couches minces produites par une variété de procédures de croissance des cristaux. Actuellement, il est possible de créer des matériaux avec des propriétés nouvelles qui n'existent pas dans la nature. Il est nécessaire de décrire des matériaux en utilisant des modèles théoriques qui peuvent expliquer des résultats expérimentaux, ainsi que de mener des simulations ou des "expériences virtuelles" qui peuvent prédire le comportement matériel dans les situations où l'expérience réelle échoue, est prohibitif, ou est difficile à mettre en œuvre. Ainsi, la valeur de la modélisation et de la simulation est d'étudier les nombreuses options disponibles et de guider l'industrie vers les meilleures options au coût, le plus bas possible. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est inextricablement liée à la détermination de son énergie totale.

Une étude approfondie a été menée sur les semi-conducteurs composés II-VI, tant pour les études de base que pour les applications futures dans les dispositifs. La large gamme de bandes et de constantes de réseau de ces matériaux, ainsi que les phénomènes fondamentaux uniques qu'ils présentent, les rendent attrayants pour un large éventail d'applications, y compris, les lasers infrarouges et les détecteurs, les lasers bleu-vert et les diodes électroluminescentes (LED), matériaux optiques non linéaires, dispositifs magnéto-optiques et détecteurs de rayonnement. Il-y-a beaucoup d'études dans les années 1960 et 1970.

Le but de ce travail est de mieux comprendre les propriétés structurelles, électroniques et optiques du composé binaires PbS et BaS, ainsi que leurs alliages, en utilisant la méthode des ondes planes améliorées et linéarisées (FP-LAPW).

Le manuscrit est divisé en trois chapitres, chacun avec une introduction générale et une conclusion.

Le premier chapitre, nous avons présenté les matériaux étudiés, caractéristiques des alliages et des composés ainsi que leurs structures cristallines aussi la configuration électronique des composés.

Le deuxième chapitre décrit le cadre théorique dans lequel ces travaux ont été réalisés. Les principes sous-jacents de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) sont présentés, en mettant l'accent sur l'aspect le plus ambigu de cette dernière, le terme "énergie d'échange et de corrélation." Nous présentons également la formalisation de la méthode FP-LAPW utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme de calcul WIEN2K.

Le troisième chapitre présente les résultats de notre recherche sur les compositions des binaires PbS et BaS et leurs alliages, ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Nous concluons ce manuscrit par un résumé mondial des résultats obtenus, présenté sous forme de conclusion.



Chapitre I
présentation des matériaux étudiés



I.1. INTRODUCTION

Les composés semi-conducteurs du groupe II-VI sont composés des métaux du groupe II et de chalcogènes du groupe VI. Les composés formés à partir d'éléments des groupes IIB et VI, comme ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdS, CdSe et CdTe, Ils ont reçu beaucoup d'attention pour leurs applications dans les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les lasers à semi-conducteurs, les photodétecteurs et d'autres applications optoélectroniques [1-2]. Par conséquent, nous concentrerons exclusivement sur les semi-conducteurs du groupe IIB-VI, mais par souci de clarté, nous les appellerons composés du groupe II-VI. Les semi-conducteurs du groupe II-VI, à l'exception des composés du mercure, sont des matériaux à bande passante directe dont la bande passante varie de 1,5 eV à 3,7 eV [3].

I.2. ALLIAGE

I. 2.1. DEFINITION D'UN ALLIAGE

Un alliage est une solution ou une combinaison composée de deux éléments ou plus. L'alliage à deux composants est connu sous le nom d'alliage binaire ; l'alliage à trois composants est connu sous le nom d'alliage ternaire ; l'alliage à quatre composants est connu sous le nom d'alliage quaternaire ; et l'alliage à cinq composants est connu sous le nom d'alliage centenaire. L'alliage résultant a des propriétés qui sont sensiblement différentes de celles de ses constituants. Les proportions des ingrédients sont disponibles. Un composé chimique est un matériau formé par au moins deux éléments chimiques combinés chimiquement dans certaines proportions. La relation entre chaque élément est souvent exprimée à l'aide d'une formule chimique. L'eau, par exemple, est un composé de deux atomes d'hydrogène liés avec un atome d'oxygène (H₂O). Les atomes d'un composé peuvent être maintenus ensemble par une variété d'interactions allant des liaisons covalentes aux forces électrostatiques dans les liaisons ioniques. (H₂O), par exemple, est maintenu par des liaisons polaires covalentes. NaCl est un exemple de composé ionique [4].

I.2.2. CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES

Il existe de nombreux matériaux semi-conducteurs, sont souvent composés par les éléments des groupes III-V, II-VI, IV-VI et I-III-VI₂. La famille III-V par exemple GaAs, GaP, GaN, AlAs, InSb, InAs, InP. En général, la stœchiométrie de ces

matériaux cristallins est relativement élevée (la chimie traite des quantités relatives de réactifs et de produits dans les processus chimiques). Un nombre important de ces composés présentent une large bande d'énergie directs et de fortes mobilités porteuses, comme les GaAs, InAs, InP et l'antimonide indium InSb. Ainsi, ces semi-conducteurs sont couramment utilisés dans la construction d'une gamme de dispositifs optoélectroniques pour la détection et la création de rayonnement électromagnétique et dans les systèmes électroniques à grande vitesse. Les valeurs de bande d'énergie de ces composés sont précieuses pour les applications optoélectroniques. L'écart de bande d'énergie pour InSb s'étend de 0,17eV à 3,44eV pour GaN, couvrant une plage de longueurs d'onde d'environ 7,29 à 0,36mm, couvrant les gammes spectrales infrarouges, visibles et ultraviolets. GaAs et InP sont également largement utilisés comme substrats pour une large gamme de dispositifs électriques et optoélectroniques, y compris les dispositifs émettant de la lumière.[5]

ALLIAGE DE TYPE II-VI

En raison des grandes fluctuations de leur bande passante d'énergie, les semi-conducteurs composés II-VI tels que les Zn et les Cd-chalcogénures tels que les composés contenant de l'oxygène O, S, Se et le tellure Te possèdent un large éventail de caractéristiques électriques et optiques.

Ces composés sont également très facilement miscibles (ils se mélangent bien dans n'importe quelle proportion), permettant de "l'ingénierie" continue de différentes caractéristiques. Cependant, par rapport au silicium Si et à d'autres composés III-V, la synthèse des matériaux de haute qualité et les processus de traitement ne sont pas aussi avancés. À l'exception de ZnTe, qui est de type p, les composés II-VI sont normalement de type n lorsqu'ils sont cultivés. Parmi ces composés, le dopage peut modifier le type de conductivité du CdTe, entraînant des matériaux de type n et p. Une petite majorité de trous peut être produite par le dopage de composés II-VI tels que ZnSe, ZnS et CdS. Pour les applications de dispositifs, les hétérojonctions avec des semi-conducteurs composés II-VI distincts sur les faces n et p sont viables, tout comme les structures métal-semi-conducteur et métal-isolant-semi-conducteur pour les applications des dispositifs d'injection porteuses. Parce que tous les semi-conducteurs composés II-VI ont des espaces de bande d'énergie directe, ces matériaux peuvent émettre ou absorber le rayonnement électromagnétique avec une grande

efficacité. En conséquence, ces semi-conducteurs sont importants principalement pour leurs caractéristiques optiques. En plus des composés binaires II-VI, les matériaux ayant des caractéristiques "techniques" telles que les composés ternaires tels que ZnCdS et ZnS_xSe , et les composés quaternaires tels que les alliages $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$ [5]

ALLIAGE DE TYPE IV-VI

Les PbS, PbSe et PbTe sont des chalogènes de plomb composé de type semi-conducteur IV-VI avec des petits écarts d'énergie, des mobilités porteuses élevées et des constants diélectriques élevés. L'écart d'énergie direct dans ces composés se distingue par le fait que son écart de bande d'énergie augmente avec la température croissante, ce qui implique que cet écart d'énergie a un coefficient de température positif, PTC. Ils présentent un coefficient de température négatif, contrairement au comportement de la température de la bande d'énergie dans d'autres semi-conducteurs élémentaires et composés. Ces produits chimiques sont principalement utilisés dans les dispositifs émettant de la lumière et les détecteurs dans la gamme spectrale infrarouge. [5]

I.2.3. CLASSIFICATION DES ALLIAGES

Les alliages à semi-conducteurs sont classés en plusieurs groupes en fonction du nombre de constituants [6] :

✓ 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 nitrures 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 cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$.

Ces alliages se distinguent par la présence du coefficient stœchiométrique x .

Cependant, il existe une autre sorte d'alliage semi-conducteur : il est fait de matériaux "quaternaires". Ce type d'alliage semi-conducteur implique quatre composés binaires et se distingue par la présence de deux coefficients stœchiométriques, x et y .

Récemment, il y a eu un regain d'intérêt pour les alliages quaternaires, en raison des avantages qu'elles offrent en termes de conception de dispositifs avec des propriétés physiques souhaitées. [7]

Ces alliages peuvent être classés en deux types [8,9] :

- ✓ Solutions quadratiques : ces alliages de la forme $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$.
- ✓ Il existe deux types de solutions triangulaires dans cette classe :
- ✓ Les solutions à anions purs $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$ et les solutions à cations purs $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$.
- ✓ Les premières et les plus recherchées et étudiées alliages quadrature quaternaire étaient $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ et $Ga_{1-x} In_x As_y Sb_{1-y}$. Néanmoins, les alliages triangulaires semblent devenir de plus en plus importants.
- ✓ Dans le cas des alliages quaternaires, les critères d'accord des paramètres de maille ainsi que l'identité des structures cristallines des éléments parents restent valables. [7]

I.3. CARACTERISTIQUES DES COMPOSES

I. 3.1. STRUCTURE CRISTALLINE

I. 3.1.1 STRUCTURE ZINC BLENDE

La majorité des matériaux II-VI ont une structure de mélange de zinc, comme le montre la figure I.01. Cette structure est composée de deux sous-réseaux cubiques face centrée (CFC), l'un de l'élément II et l'autre de l'élément V, qui sont compensés par un quart de la diagonale principale, ou $a\sqrt{3}/4 [111]$, qui représente le paramètre maille du matériau. [10]

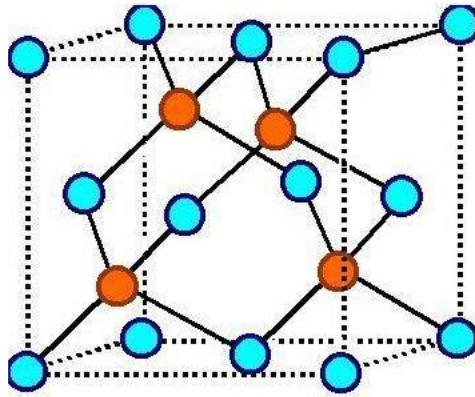


Figure I. 1 : Maille cristallographique de la structure zinc blende. [10]

I. 3.1.2 STRUCTURE ROCK SALT

La structure du NaCl correspond à deux sous-régions cubiques avec des faces centrales (CFC) d'ions, séparées par la moitié de la longueur d'un des côtés du cristal, avec l'atome B à $(0, 0, 0)$ et les atomes N, P, ou As à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. La structure NaCl est schématiquement à la Figure I. 2. [10]

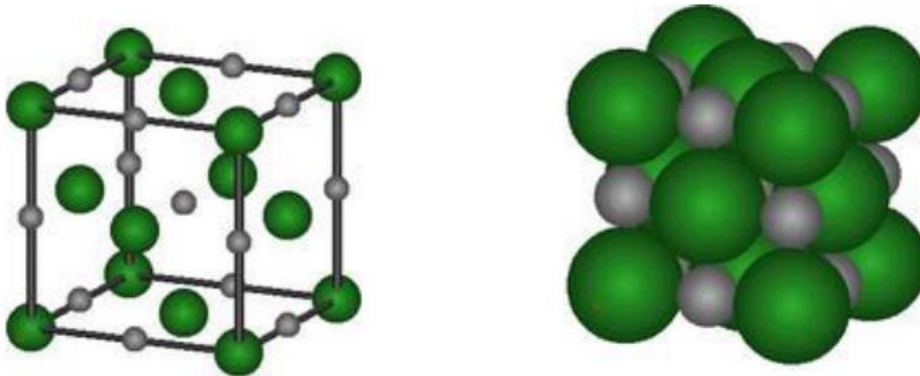


Figure I. 2 : Maille cristallographique de la structure NaCl. [10]

I. 3.1.3 STRUCTURE CsCl

Le chlorure de césium se cristallise dans un système cuboïde (I), avec l'élément B en position $(0, 0, 0)$ et les atomes N, P ou As en position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ dans une cellule primitive dont le groupe spatial est Fm-3m. La structure du CsCl est illustrée schématiquement dans (Figure I. 3). [10]

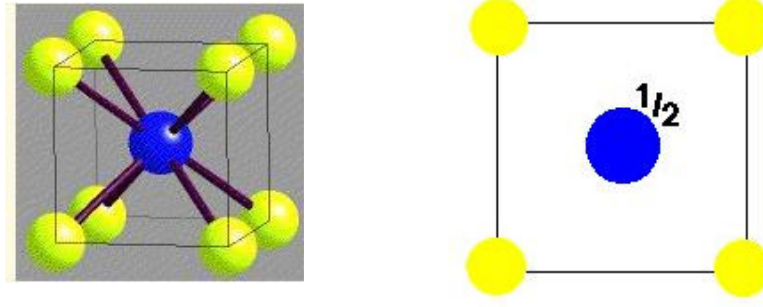


Figure I. 3 : Maille cristallographique de la structure CsCl. [10]

I. 3.1.4 LA STRUCTURE WURTZITE

La structure de wurtzite cristalline fait partie du système de cristalline hexagonal. Cette structure de wurtzite cristalline est indiquée par la désignation B4 et le symbole Pearson hP4. Dans le cas de matériaux ayant plus d'une structure cristalline, le préfixe "w-" est parfois ajouté à la formule brute pour indiquer la structure cristalline de Wurtzite, comme dans w-B-V. Les emplacements de l'atome sont : B ($1/3, 2/3, 1/2$), B ($2/3, 1/3, 0$), N, P ou As ($1/3, 2/3, u + 1/2$), et N, P ou As ($2/3, 1/3, u$) ou $u \cong 0,378$. La structure wurtzite est vue schématiquement dans (Figure I. 4). [10]

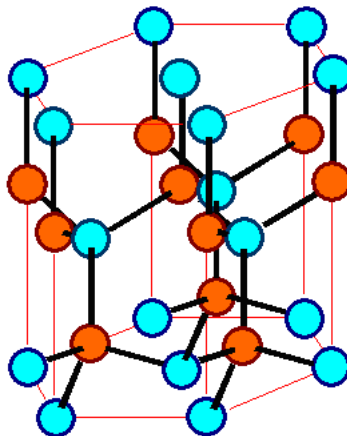


Figure I. 4 : Maille cristallographique de la structure wurtzite. [10]

I. 3.1.4 STRUCTURE NIAs

NiAs se cristallise dans un système hexagonal (hcp), avec l'atome B à (0, 0, 0) et les atomes N, P, ou As à (1/3, 2/3, 1/4) dans la cellule primitive unitaire de (B8) structure. La structure NiAs est représentée schématiquement dans (Figure I. 5). [10]

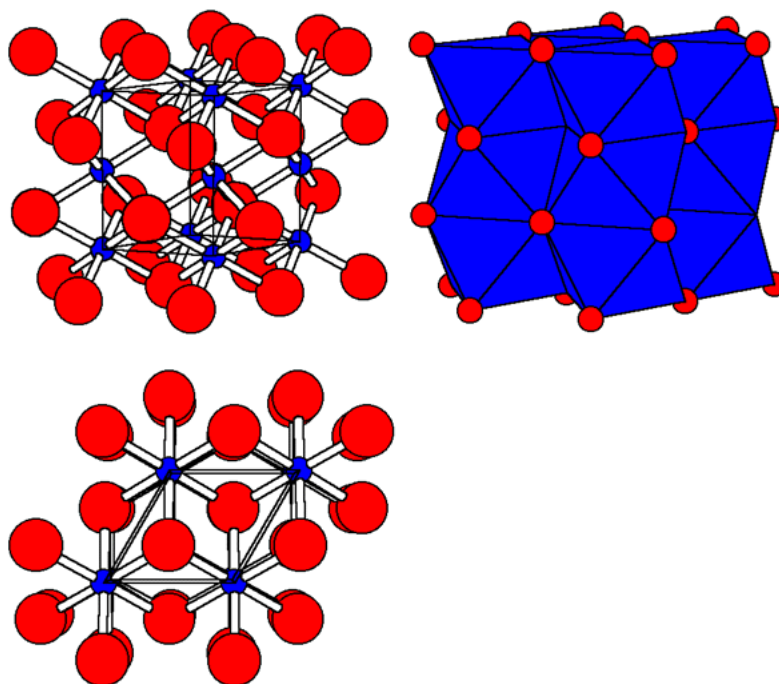


Figure I. 5 : Maille cristallographique de la structure NiAs [10].

I. 3.2. CONFIGURATION ELECTRONIQUE DES COMPOSES

La configuration électronique atomique et le numéro atomique des atomes constituants les composés étudiés sont illustrés dans le Tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Configurations électroniques des éléments étudiés

Elément	Nombre atomique Z	Configuration électronique
Pb	82	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$.
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.
Ba	56	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$.

I.4. PREMIERE ZONE DE BRILLOUIN

I. 4.1. POINTS DE HAUTE SYMETRIE

Γ : Cette position est le centre de la première zone de Brillouin, avec des coordonnées $k_{\Gamma} = (0,0,0)$. [10]

X : ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y , ou k_z avec l'un des visages carrés, nous avons :

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1,0)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a}(0,0, \pm 1)$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale octogonale, dont les coordonnées sont :

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

W : Cet emplacement est situé sur l'un des sommets des faces carrées.

Les coordonnées sont:

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

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

$$k_z = \frac{2\pi}{q}\left(1, \frac{1}{2}, 1\right)$$

I.4.2. LIGNES DE HAUTE SYMETRIE

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre au point X.

Σ : il s'agit d'un point sur le plan de symétrie où $k_x = k_y$, $k_y = k_z$, ou $k_x = k_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale, qui est le point L de l'octaèdre. [10]

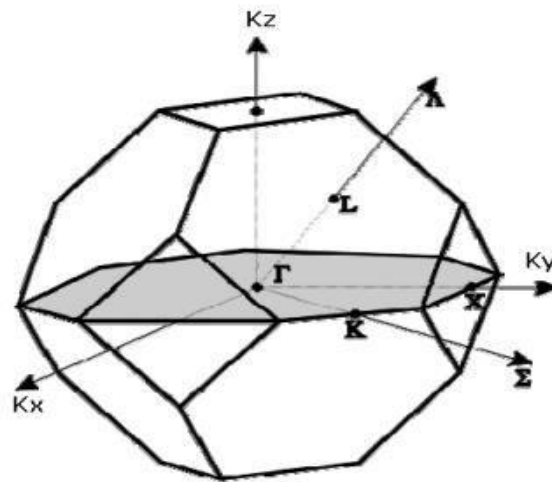


Figure I. 6 : Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points de haute symétrie [10].

I.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons examiné les propriétés physiques des matériaux II-VI, ainsi que la structure cristalline des matériaux utilisés (PbS, BaS), la configuration électronique des composés, et la première zone de Brillouin.

Les conclusions suivantes sont tirées :

- ✓ La majorité des matériaux II-VI se cristallisent dans la structure sphalérite connue sous le nom de mélange de zinc.
- ✓ La majorité des matériaux II-VI ont une bande interdite directe.
- ✓ Les matériaux II-VI ont des applications dans divers domaines technologiques.

L'utilisation des matériaux composites offre plusieurs avantages en termes des propriétés physiques. En effet, le but de leur création, c'est bien pour adapter des applications spécifiques. La combinaison des deux ou plusieurs matériaux permet d'améliorer les propriétés d'un matériau, ce qui a suscité plusieurs études et l'intérêt de nombreux chercheurs.



Chapitre I
Notion théoriques et méthodes de calcul



II.1. INTRODUCTION

Nous présenterons les fondements théoriques utilisés dans ce travail tout au long de ce chapitre. Nous commençons par les approximations quantitatives fondamentales introduites afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir les approximations Born-Oppenheimer et Hartree-Fock. Ensuite, nous présenterons le concept de théorie fonctionnelle de la densité (DFT), qui est basé principalement sur les théories de Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel de corrélation échange peut-être traité en utilisant plusieurs approximations (LDA, GGA et mBJ).

II.2. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

Un système moléculaire est défini comme une interaction d'atomes qui peut être décrite en fonction de la position des particules constituantes (atomes et électrons) et de leurs interactions par des forces électrostatiques coulombiennes. Toutes les propriétés observables d'un tel système peuvent être déterminées en principe par sa fonction d'onde, qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où

E : est l'énergie totale du système, Ψ la fonction d'onde et H l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{-\hbar^2}{2} \sum_K \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_K \sum_l \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2)$$

Où :

m : est La masse de l'électron.

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

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_K, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l .

D'une façon condensée. H s'écrit

$$H_{Total} = T_n + T_e + V_{mn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (3)$$

Où

T_c : est l'énergie cinétique des électrons.

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron.

V_{en} : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution de l'équation (2) constitue un problème à N corps et demeure impossible sans approximations. [11]

II.3. L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

Son but est de détourner le mouvement des noyaux de celui des électrons ; ceci est justifié par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons.

L'hypothèse la plus extrême qui peut être avancée est celle qui exige que les noyaux atomiques soient stationnaires. En adoptant cette hypothèse, on simplifie considérablement l'équation de Schrödinger, car l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, et l'énergie du contact ionique devient constante, mais qui peut être rendue nulle par un choix d'origine commode.

Compte tenu de ce que $\hat{T}_z = 0$ et $\hat{U}_z = Cst$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (4)$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2m} + \sum_{j \neq i}^i \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (5)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (6)$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le R_α^0 figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre. E_e représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des ions fixes. [12]

II.4. L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

Cette approximation réduit considérablement le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction. De plus, tous les termes hamiltonien impliquant des noyaux sont éliminés. Cependant, en raison de la complexité des interactions électron-électron, cette approximation est insuffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger sur son propre. En conséquence, elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree.

L'approximation de Hartree-Fock [13] a été introduite pour tenir compte de spin d'électron et donc le principe d'exclusion de Pauli tout en résolvant l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation, Fock a exprimé la fonction d'onde multiélectronique comme un déterminant Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Le facteur $1/\sqrt{N!}$ est un facteur de normalisation valable si les spin-orbitales sont-elles-mêmes normées. La permutation de l'espace et des coordonnées de spin de deux électrons correspond à la permutation des deux lignes du déterminant. Les déterminants de Slater satisfont au principe antisymétrique, comme signe de changement de déterminant lorsque deux lignes ou deux colonnes sont permutées.

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue en minimisant le hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* . H . \psi}{\int \psi^* . \psi} \quad (8)$$

La procédure de minimisation d'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction orbitale est recherchée en utilisant cette procédure. Avec cette idée, Hartree-Fock a développé ce qui

est maintenant connu comme les équations de Hartree-Fock, qui peut être considéré comme équations de Schrödinger pour un atome se déplaçant dans un potentiel créé par noyaux et autres atomes. Ces méthodes sont plus couramment utilisées en mécanique quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises lorsqu'il s'agit de solides. Cependant, il existe une méthode plus actuelle et peut-être plus puissante, qui est la théorie fonctionnelle de densité (DFT). [14]

II.5. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

II.5.1. FONDEMENT THEORIQUE

Les méthodes ab initio tentent de prédire les propriétés des matériaux en résolvant des équations de mécanique quantique sans l'utilisation de variables réglables.

Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une formulation du problème quantique à N corps en un problème axé uniquement sur la densité électronique. Le principe fondamental de DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [15] et Fermi [16]. Aujourd'hui, DFT est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantitatifs de la structure électronique à semi-conducteurs, puisque la réduction des problèmes qu'elle fournit permet de calculer l'état fondamental d'un système contenant un grand nombre d'électrons. Considérez que l'utilisation de la densité électronique est attrayante car elle nécessite seulement trois coordonnées spatiales ou, au plus, deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn en 1964 [17] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique. [18]

II.5.2. THEOREMES DE HOHENBERG ET KHON

Le formalisme de la théorie de la densité DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. [17]

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie totale d'un gaz des électrons en présence d'un potentiel externe est une fonction unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (9)$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la plus petite valeur de cette fonction est l'énergie précise de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi des fonctions de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (10)$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

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

Où $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | T | \psi \rangle \quad (12)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$. [18]

II.5.3. LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM

Kohen et Sham ont utilisé des fonctions onde-électron pour exprimer la densité de charge, puis ont utilisé un principe variationnel pour déterminer l'état fondamental du système.

Ils ont démontré que la densité réelle est donnée par la solution autosohérente de l'ensemble des équations à une particule de Schrödinger, également connu comme les équations Kohen et Sham, qui sont donnés par :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (13)$$

$$\rho(r) = \varepsilon_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (14)$$

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (15)$$

Où

Les φ_i sont les états à une particule.

$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr'$: est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$: est le potentiel encore inconnu d'échange et de corrélation.

L'équation (15) peut être considérée comme une équation de Schrödinger pour une particule dans laquelle le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini dans l'équation (15).

Comme l'effet potentiel de V_{ks} dépend des fonctions d'onde, la résolution doit être autonome. L'énergie totale peut donc être déduite directement de la solution des équations de Kohn-Sham en utilisant l'expression algébrique [18] :

$$E(\rho) = \sum_{i \text{ occup}} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) - \int V_{xc}(r)\rho(r) dr \quad (16)$$

II.5.4. L' ENERGIE D' ECHANGE ET CORRELATION

Les approximations du Hohenberg, Kohen, et Sham ont aidé à la résolution des problèmes électroniques dans la formalisation DFT en résolvant le système de Kohen et Sham équations d'une manière cohérente. Il ne reste donc qu'essayer de construire une fonctionnelle expressive pour l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ ou celle du potentiel associé $V_{xc}[\rho(r)]$. Kohen et Sham ont rassemblé toutes leurs idées fausses sur le problème multiélectronique de l'échange et de la corrélation E_{xc} et a tenté d'apporter cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi peu que possible. En réalité, E_{xc} est beaucoup plus petite que E_{ne} , T_0 et E_H ; trois énergies qui déterminent de façon générale les propriétés des systèmes électroniques. Malgré ça, $E_{xc}[\rho]$ est encore une contribution importante tant que l'énergie de liaison de nombreux systèmes est d'environ la même grandeur que lui, de sorte qu'une description précise de l'échange corrélation est essentielle pour la prédiction des propriétés de liaison [19].

Dans le domaine de l'énergie d'échange et de corrélation, trois types d'effets résultent des interactions d'électron : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange (aussi connu sous le nom de corrélation de Fermi) est causé par l'antisymétrie de la fonction totale par rapport à l'échange de coordonnées électroniques. Ceci correspond au principe d'exclusion de Pauli : deux électrons avec le même spin ne peuvent pas être trouvés au même endroit. Cet effet est indépendant de la

charge d'électron et est pris en compte dans l'approximation Hartree-Fock, où la fonction d'onde est représentée par le déterminant antisymétrique Slater.

Le terme "effet de corrélation" désigne la corrélation des mouvements électroniques. Il

résulte de la répulsion inter-électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$ (c'est pour cela qu'on

l'appelle aussi la corrélation de Coulomb). Comme nous le savons tous, la répulsion électrostatique empêche les électrons d'interagir entre eux. Il correspond principalement aux effets de corrélation pour les électrons cardiaques. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron, mais il est indépendant de spin. Cet effet n'est pas présent dans la théorie Hartree-Fock

Le troisième effet découle du fait que les fonctions de réseau électronique sont exprimées en termes de parties discrètes. C'est un ajustement "d'intérêt personnel" qui devrait aboutir à un compte précis du nombre de paires d'électrons.

Rappelez-vous que la différence d'énergie entre le système non interactif fictif et le système réel est incluse dans l'énergie d'échange et de corrélation.

Enfin plusieurs approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange et de corrélation inclus dans $E_{xc}[\rho(r)]$. Il en existe deux types : l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale. [18]

II.5.4.1. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

L'approximation LDA ou LSDA « Local Spin Density Approximation » est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnel (VQMC, Variationnel Quantum Monte-Carlo) [20]. C'est une approximation qui repose sur hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$ qui varie peut spatialement :

$$E_{xc} = \int \rho(r) V_{xc}[\rho(r)] dr \quad (17)$$

$V_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme et elle a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique. Dans le cas des systèmes magnétiques (polarisés), la densité $\rho(r)$ est remplacée seulement par $\rho_{\alpha}(r) +$

$\rho_{\beta}(r)$ qui représente la somme de densité du spin up et down respectivement, c'est l'approximation LSDA. Il a été démontré que les énergies de cohésion solide sont systématiquement surestimées dans cette approximation, tandis que les longueurs de connexion à l'équilibre sont systématiquement sous-estimées. Le module de compressibilité est également surestimé. [21]

II.5.4.2. APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA)

Il a été démontré que les énergies de cohésion solide sont systématiquement surestimées dans cette approximation, tandis que les longueurs de connexion à l'équilibre sont systématiquement sous-estimées. Le module de compressibilité est également surestimé. Pour pallier les défauts de l'approximation LDA, l'approximation GGA revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité n et de sa variation locale $|\nabla_n|$. Une première approche (GEA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et al. [22]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. [23]

L'énergie s'écrit dans sa forme générale [24]

$$\begin{aligned} E_{XC}^{\text{hom}}[n] &= \int n(r) \mathcal{E}_{XC}[n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \\ &\equiv \int n(r) \mathcal{E}_X^{\text{hom}} + F_{XC}[n, |\nabla_n|, \dots] d^3r \end{aligned}$$

Où

$\mathcal{E}_X^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $n(r)$. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [25] et celle introduite par Becke (B88) [26] et Perdew, Burke et Ernzerhof [27]

II. 5.4.2.1. L'APPROXIMATION WC-GGA

Z. Wu et R.E. Cohen (WC) [28] ont proposé la WC-GGA qui est une nouvelle approximation GGA de la fonctionnelle d'énergie d'échange, utilisée en combinaison avec l'approximation PBE de la fonctionnelle d'énergie-corrélation. Par rapport à LDA, elle

donne des améliorations importantes pour le paramètre de maille, le module de compressibilité, et la structure cristalline. [27]

II.5.4.2.2. APPROXIMATION DU POTENTIEL MODIFIE MBJ-GGA

Une nouvelle version du potentiel d' échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [29], a été récemment publiée par Tran et Blaha [30]. Il s' agit du potentiel mBJ « Modified Becke Johnson Potential » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k [31].

Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ), qui a été conçu pour reproduire la forme précise du potentiel d'échange c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « le potentiel effectif optimisé (OEP) ». Ils ont découvert que la combinaison du potentiel BJ avec le potentiel de corrélation LDA produit des énergies de décalage sous-estimées. Le BJ modifié proposé par Tran et Blaha (mBJ) prend la forme suivante :

$$U_{x\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = CU_{x\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (18)$$

Où $\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n\sigma} |\psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2$ est la densité des électrons $t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r})$ est la densité de l'énergie cinétique.

$$U_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = \frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (19)$$

est le potentiel d'échange de Becke et Roussel BR [32], qui avait été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par l'échange du trou et $x\sigma$ peut être déterminé à partir d' une équation contenant $\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$ et $t\sigma$; tandis que le terme $b\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi\rho\sigma} \right]^{1/3} \quad (20)$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (18), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ [19] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \{ |\nabla \rho(r')| / \rho(r') \} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (21)$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume d'une cellule unitaire. Le potentiel modifié BJ (de l'équation 18) prendra donc la forme améliorée suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = CV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (22)$$

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étend de 1.1eV à 1.3eV alors que pour les solides à un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1.4eV à 1.7eV).

Finalement, l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience, contrairement aux approximations LDA et les GGA's qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par le mBJ couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps (ex. Le gap de Ne qui vaut 22 eV) [29]. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code WIEN2K [33] (voir le chapitre suivant) accompagné du potentiel de corrélation qui sera calculé depuis une des versions de la GGA (dans nos calculs, nous avons utilisé celui de la WC-GGA). [34]

II.6. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)

II.6.1. PRINCIPE DE LA METHODE LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (23)$$

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \end{cases} \quad (24)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et sont de nature similaire aux coefficients A_{lm} .

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

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

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

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (25)$$

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

Le passage à la méthode LAPW provoque des erreurs dans la fonction de fréquence et l'énergie de bande, qui sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW offrent une base solide qui vous permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région énergétique avec un seul E_l . Lorsque cela n'est pas possible, la fenêtre d'énergie peut généralement être divisée en deux parties, ce qui constitue une amélioration significative par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égal à zéro à la surface de la sphère, son dérivé \dot{U}_l sera différent de zéro. En conséquence, le problème de la continuité de la surface MT sera éliminé dans la méthode LAPW. [35]

II.6.2. LES ENERGIES DE LINEARISATION (E_l)

Pour obtenir de meilleurs résultats, le paramètre d'énergie E_l doit être choisi au centre du spectre d'énergie, car, comme indiqué précédemment, les erreurs dans la fonction des bandes d'onde et d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$, respectivement. On voit rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur, on est dans la méthode des plans d'ondes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour de nombreuses valeurs du paramètre d'énergie E_l et le classement de ces valeurs par ordre décroissant nous permettent d'optimiser notre sélection du paramètre E_l en sélectionnant la valeur d'énergie la plus basse.

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

Le chevauchement entre les états de cœur et les bases LAPW engendre la naissance de faux états de cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état de cœur, ce problème sera résolu. [35]

II.6.3. DETERMINATION DES FONCTIONS DE BASE

Dans le cadre de la méthode FP-LAPW, les fonctions d'ondes sont représentées selon un choix particulier lié à chaque type de région. Ce choix rend la méthode LAPW efficace. Elle emploie des ondes planes dans la zone interstitielle.

Tandis qu'à l'intérieur des sphères MT, un développement sous la forme de fonctions radiales numériques est utilisé à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Les deux procédures principales qui permettent de construire les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont :

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

On distingue ainsi deux catégories de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes. [35]

II.6.3.1. LES FONCTIONS RADIALES NON RELATIVISTES

Le cas non relativiste consiste dans l'existence de fonctions radiales comme solutions à la composante radiale de l'équation de Schrödinger avec une représentation sphérique du potentiel de linéarisation énergie E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (26)$$

Où $V(r)$ est la composante radiale du potentiel dans la sphère muffin-étain pour $l = 0$.

En appliquant la condition aux limites $rU_l(r) = 0$, la dérivation de l'équation 26 par rapport à l'énergie E_l est donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (27)$$

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

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (28)$$

U_l est une solution de l'équation inhomogène (27) de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E_l \dot{U}_l = U_l \quad (29)$$

Une fois la condition de normalisation indiquée dans l'équation (28) est appliquée, il apparaît immédiatement l'orthogonalisation de $U_l r$ et de $\dot{U}_l(r)$

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 1 \quad (30)$$

La fonction $U_l r$ est normalisée:

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (31)$$

Dans la méthode FP-LAPW, la normalisation des fonctions $U_l r$ peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (32)$$

Avec :

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad (33)$$

$$\dot{U}_l(E, r) = \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \quad (33)$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (34)$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l qui est $\|\dot{U}_l\|$, montre l'ordre de grandeur de l'énergie E_l .

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

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

- Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres et on les traite séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme des orbitales locales (la méthode quadratique).

- Réduire la taille de la sphère, ceci implique la réduction de la norme $\|\dot{U}_l\|$. [35]

II.6.3.2. LES FONCTIONS RADIALES RELATIVISTES

Ce n'est que lorsque l'énergie cinétique des électrons est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière que les corrections relativistes peuvent devenir significatives. Cependant, la méthode LAPW exige que la vitesse de l'électron soit limitée par la coupure dans l'espace k dans la région interstitielle [36], ce qui signifie que cette méthode ignore les effets relativistes dans la région interstitielle et que la modification relativiste n'affecte que les fonctions radiales à l'intérieur des sphères et les composantes hamiltoniennes correspondantes.

Cette altération relativiste consiste à remplacer les équations (27 et 28) par des équations de Dirac et leurs dérivés par rapport à l'énergie, et à retenir des termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne.

Dans la pratique, les effets de spin-orbite ne sont pas pris en compte à ce stade, et l'approximation devient scalaire relativiste, aussi connu comme semi-relativiste (utilisation des équations de Dirac tout en ignorant les effets spin-orbite).

Kolling et Harmon [37], (voir aussi Rosiky [38] Wood and Boring [39] Takeda [40] et Macdonald et al [41] établissent une stratégie pour résoudre les équations de Dirac. Ils ont utilisé une structure sphérique potentielle dans laquelle les effets spin-orbite sont initialement ignorés mais peuvent être introduits plus tard.

La réponse à l'équation de Dirac est écrite comme suit :

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (35)$$

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

Les fonctions g_k et f_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(v - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (36)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2Mc f_k \quad (37)$$

Où c est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(-V) \quad (38)$$

Kolling et Harmon [26] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (39)$$

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

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \end{bmatrix} \quad (40)$$

Où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste.

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

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (41)$$

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

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

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\frac{2Z}{c}} \quad (42)$$

Le terme de l'interaction spin-orbite $-V' / 4M2c2 k+1 P$ doit être ajouté à l'équation (44). La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2 (\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (43)$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (44)$$

La détermination des composantes gl et fl est obtenue en utilisant les solutions Pl et Ql . Ces deux composantes vont être introduites pour déterminer la densité de charge et l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U^2 doit être remplacée dans l'équation (28) par g^2+f^2 . [35]

II.6.3.3. DETERMINATION DES COEFFICIENTS A_{lm} ET B_{lm}

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

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

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

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (45)$$

Où est le volume de la cellule élémentaire.

k et k_n sont respectivement le vecteur onde et le vecteur réseau réciproque, avec $k_n = k + k_n$ et apparaissent comme une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (46)$$

L'énergie E_l est constante dans la méthode APW traditionnelle. Cependant, la méthode FP-LAPW vous permet de choisir différentes valeurs pour le paramètre E_l en fonction de l'angle du moment.

L'état avec les limites sur la surface du moule à muffins permet le développement de Rayleigh dans les plans d'onde.

$$\phi(k_n R_\alpha) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (47)$$

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

$$A_{lm}(k_n) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (48)$$

Où :

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (49)$$

Et :

$$B_{lm}(k_n) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (50)$$

Où :

$$b_l(k_n) = \frac{(dU/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U(d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (51)$$

Et compte tenu de l'équation (32), les dernières équations deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{\pi^4}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (52)$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n)] \quad (53)$$



Figure II. 3 : Cycle auto-cohérent SCF. [49]

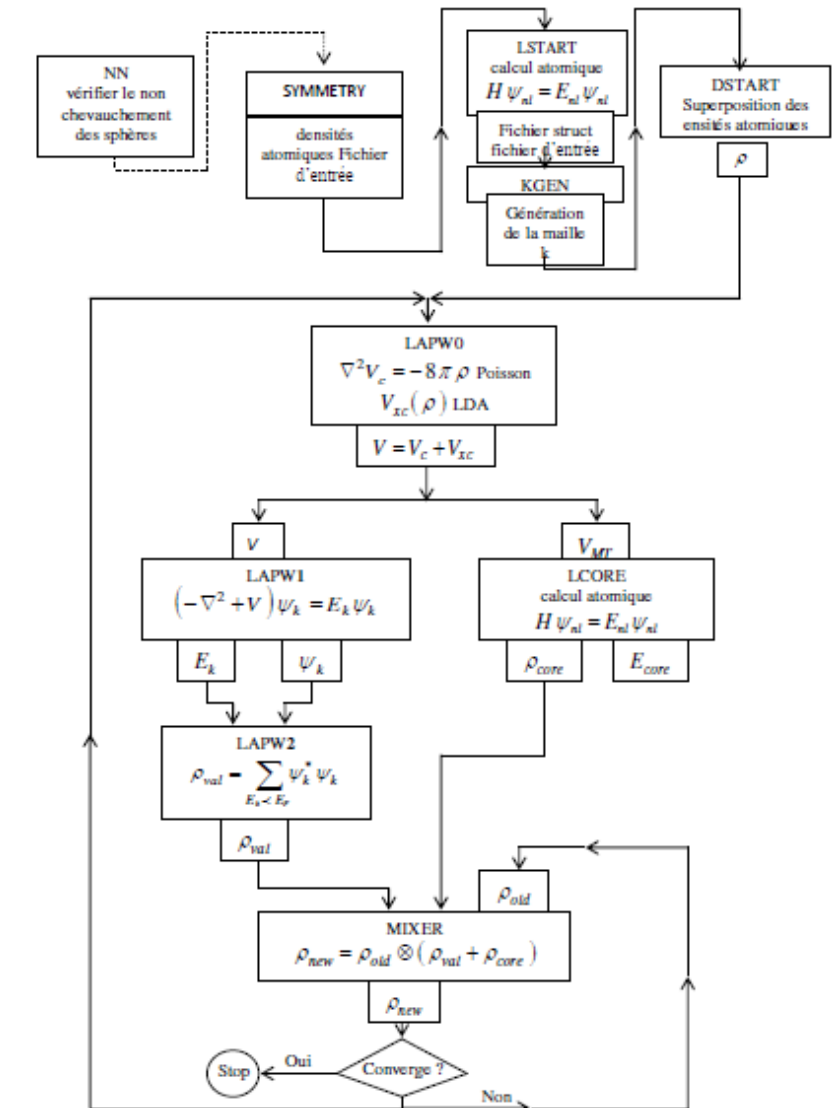


Figure II. 4 : Structure du programme Wien2k. [49]

II.8. CONCLUSION

Wien2k est un algorithme "Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave" qui vous permet d'étudier un cristal infini et périodique. La méthode FP-LAPW divise l'espace en deux parties :

Une région au sein de sphères atomiques (S) qui entoure et ne chevauche pas les noyaux.

La région au-delà des sphères, connue sous le nom de région interstitielle (I).

Cette méthode, FP-LAPW, est décrite en détail dans ce chapitre. Le but de tout cela est de trouver le meilleur compromis entre une description détaillée des systèmes en termes de modèle et de méthodologie et de délais de calcul raisonnables, permettant un examen plus approfondi du problème à l'étude.



Chapitre III
Résultats et discussions



III.1. INTRODUCTION

Les propriétés structurales, électroniques et optiques diverses des chalcogénures de plomb des groupes IV à VI, PbY (Y = S, Se et Te) et des chalcogènes alcalino-terreux du groupe II à VI, BaY ont fait l'objet d'un certain nombre d'expériences ainsi que études théoriques au cours des dernières décennies. Dans des conditions normales, les composés PbY et BaY se cristallisent dans la structure cubique de type NaCl. Les composés PbY sont des semi-conducteurs à bande étroite directe, tandis que les composés à semi-conducteur BaY présentent un large écart à bande indirecte [50]. Les semi-conducteurs naturels PbY ont des propriétés particulières par rapport aux composés semi-conducteurs de groupe III-V. Ils ont un plus grand porteur de charge, un coefficient de température positif et un plus grand constant diélectrique [51-52]. De plus, la bande de gap étroite de ces composés se sont diminué avec la pression hydrostatique [53-54]. Et augmente avec la température [55-56]. Également, ils sont des candidats potentiels pour une variété d'applications technologiques, y compris les matériaux thermoélectroniques, les dispositifs spintroniques, les diodes laser infrarouges dans les systèmes de communication à fibre optique, les détecteurs, les matériaux de revêtement pour panneaux de convertisseurs d'énergie photovoltaïques, divers dispositifs de diagnostic médical et dispositifs électroniques de détection et de surveillance [57-58]. Les composés BaY présentent une transition de phase structurale vers une structure de type CsCl (B2) et un phénomène intéressant de métallisation sous l'effet de la pression. Ces propriétés particulières peuvent également être à l'origine de certaines de leurs applications potentielles [59].

Dans ce chapitre nous avons intéressée d'étudiée les calculs des différentes propriétés structurales, électroniques et optiques pour le composée $Ba_xPb_{1-x}S$ avec différentes concentration $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$, et 1.

III.2. METHODE DE CALCUL

Pour différentes concentrations de $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages $Ba_xPb_{1-x}S$ ont été effectués en utilisant le code Wien2k du laboratoire d'Annaba qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), cette dernière est basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

Les paramètres structuraux sont déterminés à l'aide de l'approximation de gradient généralisé de Wu-Cohen (WC-GGA). Le modèle Tran-Blaha (TB-mBJ) modifié récemment développé par Becke-Johnson est un candidat potentiel pour le calcul des propriétés électroniques et peut fournir des valeurs propres que le modèle WC-GGA. Dans ce chapitre, nous avons calculé les propriétés électroniques et optiques des composés binaires ci-dessus et de leurs alliages ternaires en utilisant le schéma TB-mBJ.

III.3. PROPRIETES STRUCTURALES

Les deux composées binaires PbS et BaS sont cristallisées dans la structure cubique simple de type NaCl avec le groupe spatial Fm-3m (n° 225). Pour lancer notre calculs nous avons introduire le paramètre de maille a , l'espace du groupe, les angles α , β , γ (Figure III.1) et les positions des chaque atomes Ba, Pb et S qui sont rassemblés dans le tableau (Tableau III.1).

The screenshot shows the WIEN2K interface for a calculation on PbS. The session is named 'gagui' and is located at '/home/souheila/PbS'. The main panel displays the following information:

- Title:** PbS
- Lattice:** Spacegroup: 225_Fm-3m_
- Lattice parameters in Å:**
 - a = 5.905800002773, b = 5.905800002773, c = 5.905800002773
 - $\alpha = 90.000000$, $\beta = 90.000000$, $\gamma = 90.000000$
- Inequivalent Atoms: 2**
 - Atom 1:** S, Z = 16.0, RMT = 2.2800. Pos 1: x = 0.00000000, y = 0.00000000, z = 0.00000000
 - Atom 2:** Pb, Z = 82.0, RMT = 2.5000. Pos 1: x = 0.50000000, y = 0.50000000, z = 0.50000000

The sidebar on the left contains various menus: Execution >>, Files >>, Session Mgmt. >>, and Configuration. A logo with the letters 'I E N' and 'W 2k' is visible in the top left corner of the interface.

Figure III. 1 : Interface de travail du WIEN2K.

Tableau III. 1 : Position atomique du composant binaire PbS et BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.

$Ba_x Pb_{1-x} S$	Atome	Position atomique
$x = 0$	Pb	(1/2,1/2,1/2)
	S	(0, 0,0)
$x = 0.25$	Pb	(1/2,1/2,1/2) (1/2, 0,0) (0,1/2,0)
	S	(0, 0,0) (1/2,1/2,0) (1/2, 0,1/2) (0,1/2,1/2)
	Ba	(0, 0,1/2)
$x = 0.5$	Pb	(1/2,1/2,1/2) (1/2, 0,0)
	S	(0, 0,0) (1/2,1/2,0) (1/2, 0,1/2) (0,1/2,1/2)
	Ba	(0,1/2,0) (0, 0,1/2)
$x = 0.75$	Pb	(1/2,1/2,1/2)
	S	(0, 0,0) (1/2,1/2,0) (1/2, 0,1/2) (0,1/2,1/2)
	Ba	(1/2, 0,0) (0,1/2,0) (0, 0,1/2)
$x = 1$	Ba	(1/2,1/2,1/2)
	S	(0, 0,0)

La première et la plus importante étape dans la détermination des propriétés structurales d'un matériau. Connaître ces détails, qui nous permet d'accéder à des propriétés physiques supplémentaires (électroniques, optiques, etc.). Les paramètres structurels, à savoir le paramètre du réseau (a) et le module de compressibilité B, sont déterminés en ajustant l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [60].

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

Avec E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume d'équilibre. Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (2)$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$ qui sont indiquées dans la Figure III.2. et la structure cristallines des différents semiconducteurs étudiés sont présentées dans la Figure III. 3.

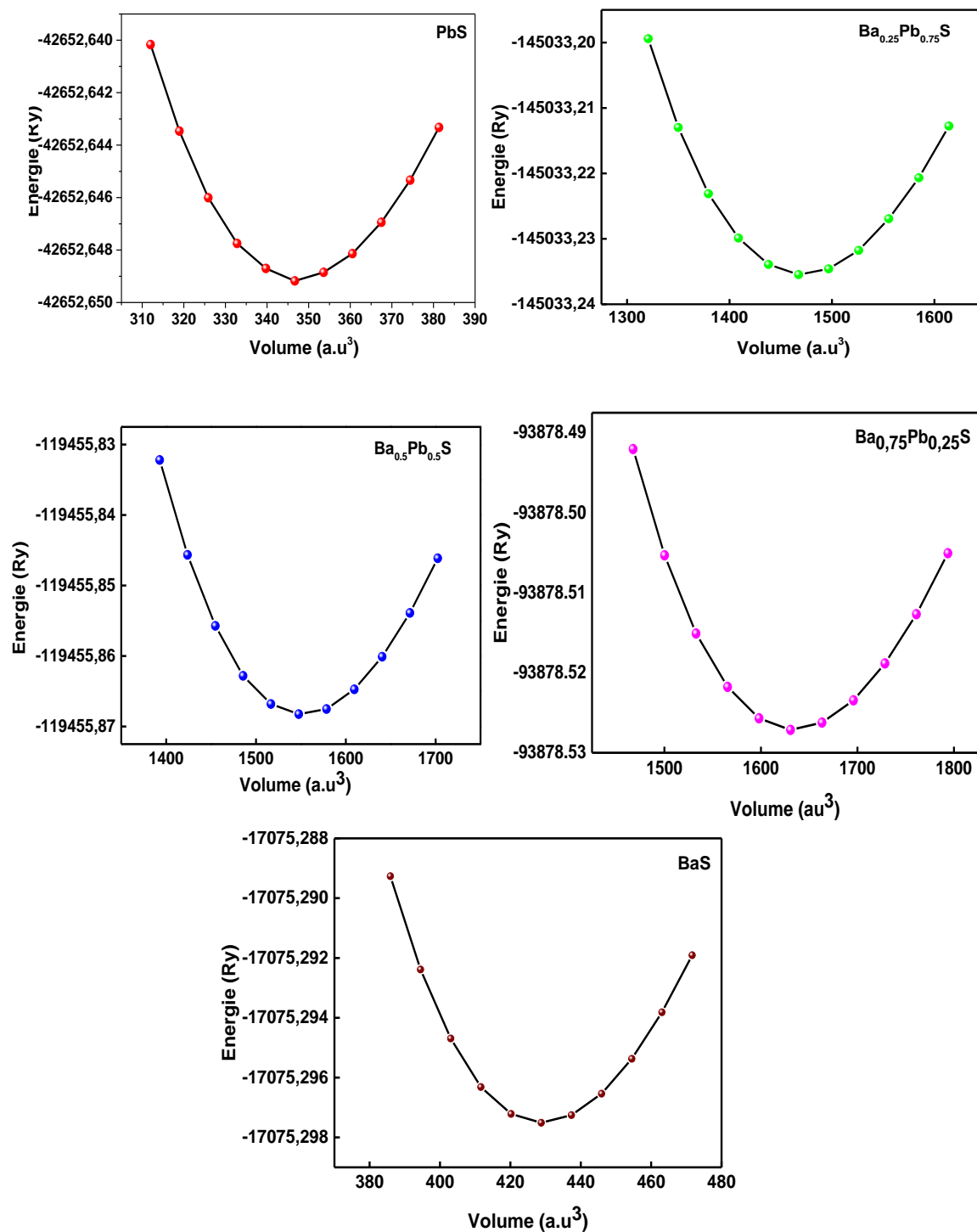


Figure III. 2 : Variation de l'énergie totale (Ry) en fonction du volume (a.u³) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages Ba_xPb_{1-x}S.

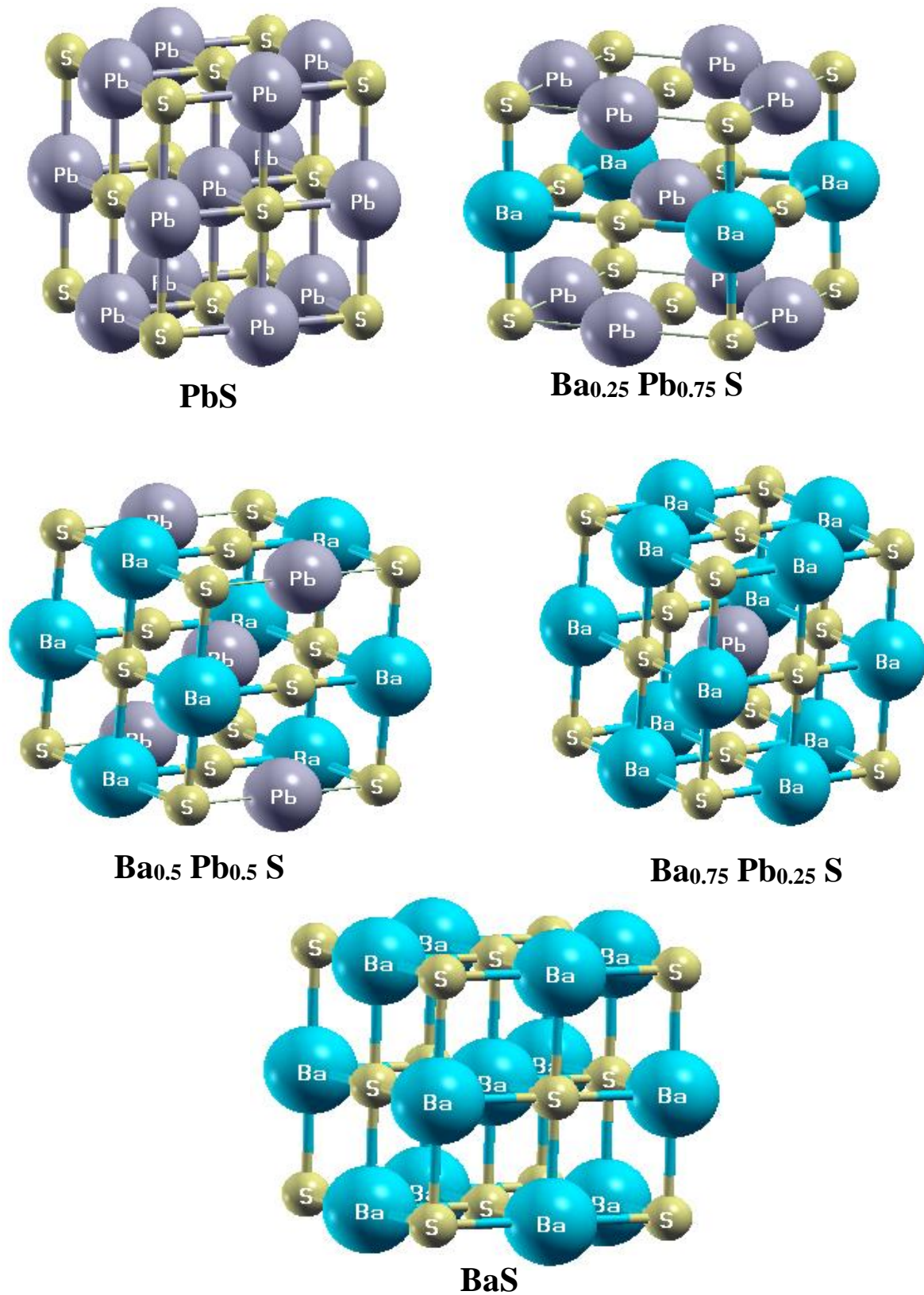


Figure III. 3 : Structure cristalline des composants PbS et BaS et leurs alliages Ba_xPb_{1-x}S.

Les résultats numériques obtenus pour le paramètre de réseau et le module de compressibilité sont présentés dans le Tableau III. 2 et III. 3. Ces tableaux comprennent les données expérimentales et théoriques pour PbS et BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.

Nos résultats obtenus pour le paramètre du réseau (a) pour le composé binaire PbS sont bon accord à valeurs expérimentales d'O. Madelung et al. [61], R. Dalven et al. [63], et théoriques S. Wei et al. [65], M. Lach-hab et al. [66], S. Chattopadhyaya et al. [50], Ainsi que nos résultats obtenus pour leurs alliages $Ba_{0.25}Pb_{0.75}S$, $Ba_{0.5}Pb_{0.5}S$, $Ba_{0.75}Pb_{0.25}S$ sont proches aux résultats théoriques du S. Chattopadhyaya et al. [50], Et également pour le composée BaS, notre valeur est bonne concordance avec les données expérimentaux Y. Kaneko et al. [70], S. H. Wei et al. [71] et R. A. Cowley et al. [51], et valeurs théoriques pour S. Chattopadhyaya et al. [50], A. Bouhemadou et al. [76] et B. Amimour et al. [78].

Tableau III. 2 : Paramètre du réseau a (Å) des alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$ pour différentes concentrations $0 \leq x \leq 1$.

Matériaux	a (Å)		
	Notre travail	Expérimental	Autre travaux
PbS	5.9058	5.94 [61], 5.929 [62], 5.936 [63]	5.901 [50], 5.895 [64] 5.906 [65], 5.936 [66], 5.8574 [67] 5.860 [66], 5.992 [68]
Ba_{0.25}Pb_{0.75}S	6.0185	-	6.014 [50]
Ba_{0.5}Pb_{0.5}S	6.1274	-	6.110 [50]
Ba_{0.75}Pb_{0.25}S	6.2334	-	6.228 [50]
BaS	6.3363	6.389 [51], 6.384 [70] 6.374 [70]	6.343 [50] 6.407 [72] 6.41 [72], 6.444 [73], 6.391 [74], 6.46 [75], 6.3354 [76], 6.435 [77],

Les valeurs obtenues pour le module de compressibilité B sont indiquée dans le Tableau III. 3. A partir de ce Tableau nous remarquons que nos résultats un peu supérieurs aux valeurs expérimentaux et théorique disponibles dans la littérature pour les tous composées PbS, Ba_{0.25}Pb_{0.75}S, Ba_{0.5}Pb_{0.5}S, Ba_{0.75}Pb_{0.25}S et BaS.

Tableau III. 3 : Module de compressibilité des alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$ pour différentes concentrations $0 \leq x \leq 1$.

Matériaux	B(GPa)		
	Notre travail	Expérimental	Autre travaux
PbS	60,2896	52,9 [80]	59,365 [50] 65,2958 [67] 53,384 [80] 52.1 [81] 61,12 [82] 60,73 [64]
Ba_{0.25} Pb_{0.75} S	56,4869	-	54.019 [50]
Ba_{0.5} Pb_{0.5} S	53,0695	-	49.440 [80]
Ba_{0.75} Pb_{0.25} S	49,4088	-	45.232 [80]
BaS	46,0477	39,42 [70]	44.399 [80] 45.762 [83] 42.79 [75] 42.36 [70]

Les variations du paramètre de la maille (a) et le module de compressibilité B en fonction de la concentration de baryum (Ba) sont illustrés dans la Figure III. 4 et III. 5 pour les matériaux $Ba_x Pb_{1-x} S$. A partir de ces courbes nous observons que le paramètre du réseau augmente avec l'augmentation de la concentration du (Ba) puisque le rayon atomique du baryum (Ba) supérieur que le rayon atomique du plomb (Pb). Par contre elle est diminuée pour le module de compressibilité B. Se signifie que notre matériau étudié devient fragile.

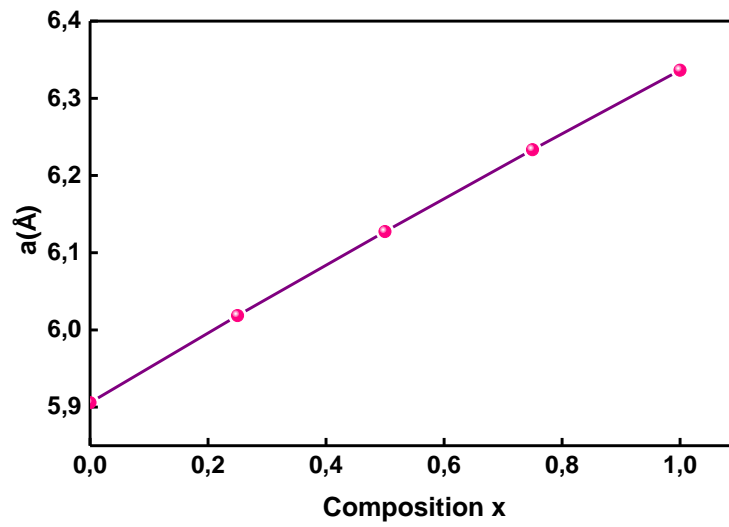


Figure III. 4 : Variation de paramètre de maille (a) en fonction de la concentration x pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.

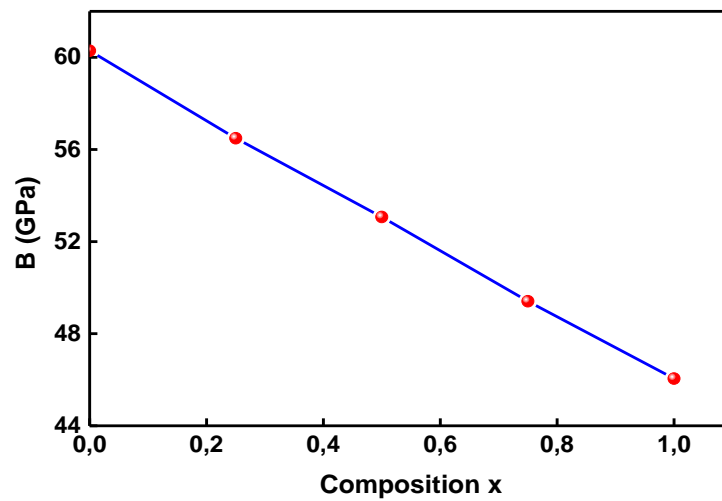


Figure III. 5 : Variation de module de compressibilité B en fonction de la concentration x pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.

III.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES

Cette section est consacrée d'étudier des propriétés électroniques des composés binaires PbS, BaS et de leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$, nous déterminons des structures de bandes et calculons les valeurs du gap énergétiques de ces matériaux en utilisant l'approximation mBJ. Les structures des bandes des composées $Ba_xPb_{1-x}S$ sont présentées dans la Figure III. 6. Nous constatons qu'à la concentration $x=0$ (PbS), le sommet de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés aux points L et L respectivement et donc nous avons un gap direct. Même si est $Ba_{0.25}Pb_{0.75}S$, $Ba_{0.5}Pb_{0.5}S$, $Ba_{0.75}Pb_{0.25}S$ nous avons un gap direct, et le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés à R et R respectivement. Concernant la concentration $x=1$ (BaS), nous avons un gap indirect, et le maximum de la bande de valence et le plus bas de la bande de conduction sont situés aux points Γ et X respectivement.

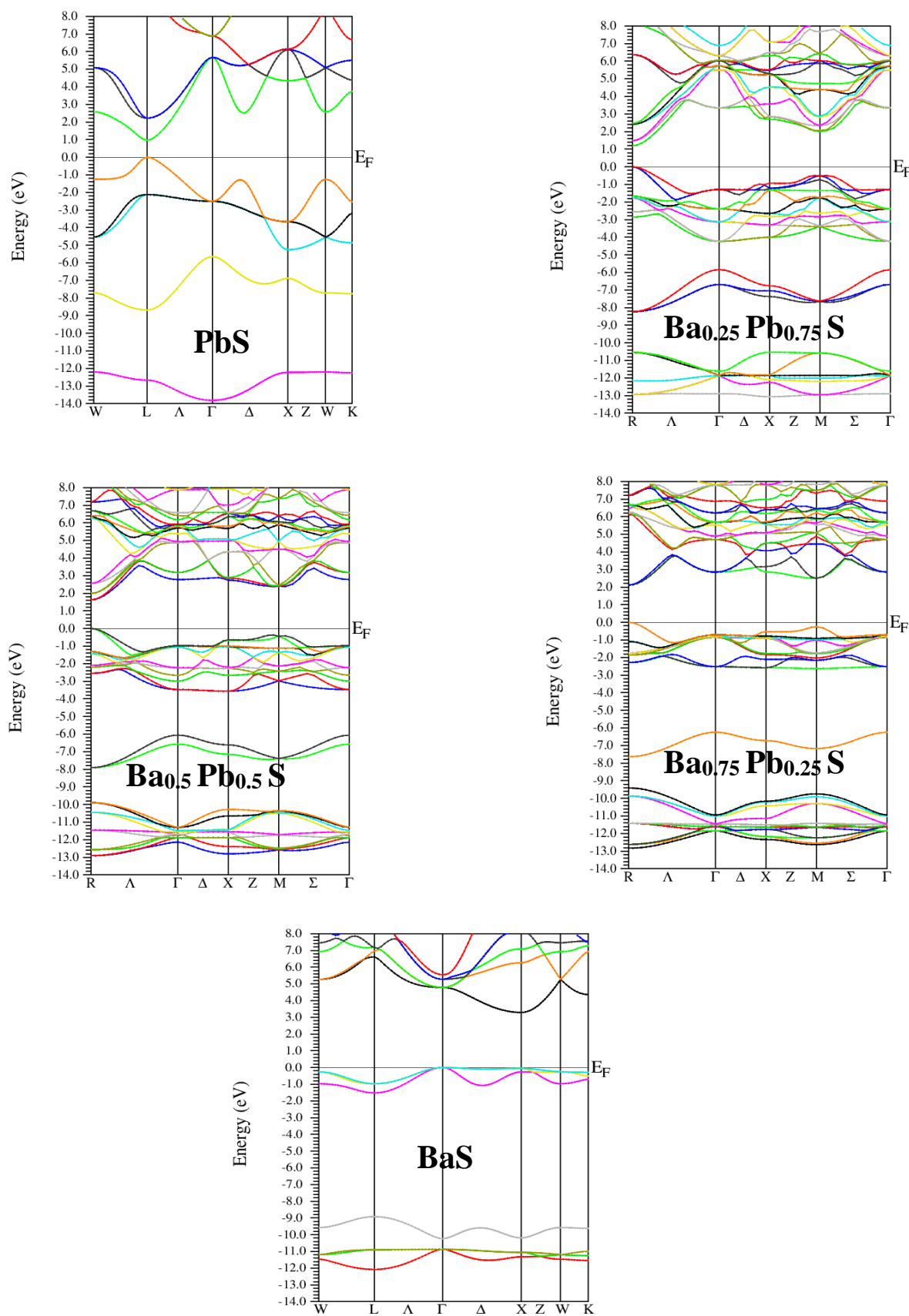


Figure III. 6 : Structures de bandes des composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$ en utilisant l'approximation TB-mBJ.

Nos résultats obtenus pour l'énergie du gap sont présentés dans le Tableau III. 4. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus expérimentalement et théoriquement.

Le Tableau III. 4 illustre l'énergie du gap de PbS, BaS, et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$ avec différentes concentrations $x = (0, 25, 0,5 \text{ et } 0, 75)$. Le Tableau présente les valeurs obtenues ainsi que les résultats des travaux expérimentaux et théoriques. Nous notons que les valeurs obtenues pour le PbS diffèrent significativement à valeurs expérimentales obtenues par G. Nimitz et al. [84], P. Ravindran et al. [85] Et V. P. Gupta et al. [86], Pour le travail théorique, de nos valeurs et restent significativement différentes, malgré le fait que les travaux du S. Chattopadhyaya et al. [50], Ont obtenu des valeurs proches de celles obtenues. Pour le BaS, toutes les valeurs expérimentales semblent appropriées à R. Dalven et al. [90], P. Bridgman et al. [91], à la lumière de nos constatations, et la même observation vaut pour le travail théorique que B. Amimour et al. [93], S. Chattopadhyaya et al. [50], R. Bhattacharjee et al. [94], Pour les alliages aux concentrations de baryum 0,25 et 0,75. Les résultats obtenus sont proches de nos valeurs, mais nos résultats sont légèrement différents des valeurs obtenues à la concentration de dopage $x= 0,5$.

Tableau III. 4 : Energie de gap (eV) des alliages $Ba_xPb_{1-x}S$ pour différentes concentrations $0 \leq x \leq 1$.

Matériaux	Energie de gap (eV)		
	Notre travail	Expérimental	Autre travaux
PbS	0.9711	0.42 [84] ,0.286 [85], 0.290 [86]	0.380 [66], 0.448 [37] 0.498 [88], 0.448 [89] 0.949 [88] ,0.928 [50]
Ba_{0.25} Pb_{0.75} S	1.1987	-	1.367 [50]
Ba_{0.5} Pb_{0.5} S	1.6309	-	2.156 [50]
Ba_{0.75} Pb_{0.25} S	2.1130	-	2.327 [50]
BaS	3.2925	3.81 [90] ,3.88 [91] 3.91 [92] ,3.90 [92]	3.39881 [77] ,3.289 [93] ,3.349 [94] 3.260 [50] ,3.356 [95]

La Figure III. 7 présente la variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration x de PbS, BaS et de leurs alliages dans une structure de NaCl à des concentrations $x = (0, 0,25, 0,5, 0,75, 1)$. Nous voyons que lorsque la concentration de dopage baryum (Ba) augmente, l'énergie du gap augmente.

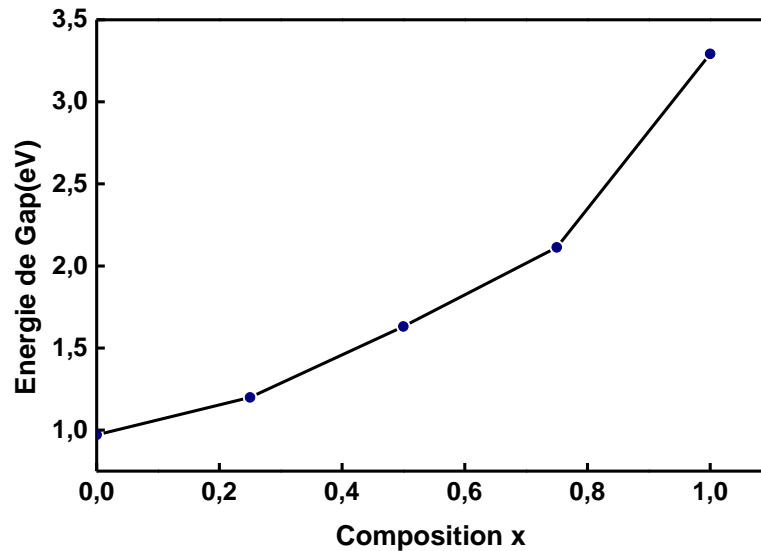


Figure III. 7 : Variation d'énergie du gap (eV) en fonction de la concentration x pour les composants PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x}S$.

III.5. PROPRIETES OPTIQUES

Dans cette partie de notre travail, à savoir la détermination des propriétés optiques des composés $Ba_x Pb_{1-x} S$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$), nous avons utilisé le paramètre du réseau optimisé dans les calculs des propriétés structurales. Nous nous sommes utilisés uniquement de l'utilisation de l'approximation mBJ d'autre part nous avons comparé notre résultat avec des modèles théoriques parmi ces modèles, nous nous concentrerons sur ce qui suit dans le contexte de cette étude [96] :

- Reddy et Nazeer ont proposé une relation empirique sous forme [97]

$$n = -\ln(0.102\Delta\chi^2)$$

Où le terme d'électron-négative, $\Delta\chi^2$ est directement lié au gap : $\Delta\chi^2 = 0.2688E_g$

- La relation empirique de Herve et Vandamme [98]

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2}$$

Avec A= 13.6 eV et B= 3.4 eV

- L'expression proposée par Moss [99]

$$E_g n^4 = k$$

k =108

- L'expression proposée par Ravindra et al [100]

$$n = \alpha + \beta E_g$$

$\alpha = 4.084$ et $\beta = 3.4$

FONCTION DIELECTRIQUE

La fonction diélectrique est écrite sous la forme $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, et elle permet de décrire les propriétés optiques des environnements pour tous les photons d'énergie $E = \hbar\omega$ la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de cette fonction diélectrique dépend de la fréquence et est directement liée à la structure de bande électronique et peut être déterminé en ajoutant la somme de toutes les transitions possibles des états occupés aux états vides en utilisant

$$\text{l'expression : } \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \left| \langle i | M | j \rangle \right|^* f_i (1 - f_i(\omega) - \hbar\omega) d^3k \quad (3)$$

L'intégrale est réalisée sur la première zone de Brillouin, et les éléments du moment dipolaire sont donnés par $rM_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e\nabla | u_{vk} \rangle$, d'où e est un vecteur potentiel exprimant le champ électrique. L'élément de matrice $M_{cv}(k)$ est un produit qui représente la transition directe entre les états de la bande de valence $U_{vk}(r)$ et les états de la bande de conduction $U_{ck}(r)$. L'énergie associée à cette transition est indiquée par l'expression $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$. Le composant réel $\varepsilon_1(\omega)$ est dérivé de la partie imaginaire de la fonction diélectrique par la transformation Kramers-Kronnig comme suit [96] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4)$$

L'INDICE DE REFRACTION

Une autre complexité importante liée à la fonction diélectrique est utilisée pour décrire l'environnement, et elle est donnée par la relation :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (5)$$

Lorsque la fréquence est annulée ($\omega = 0$), l'équation (5) simplifie à : $n(0) = \varepsilon_1^{1/2}(0)$. Il est nécessaire de comprendre les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique afin de calculer l'indice de réfraction.

COEFFICIENT D'ABSORPTION

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ correspond à l'énergie absorbée par unité de temps, de volume et divisée par le flux énergétique. Il est défini par l'équation suivante [96] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega)$$

$\alpha(\omega)$ est relié à ε_2 par la relation

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c}$$

III.5.1. PARTIE IMAGINAIRE DE LA FONCTION DIELECTRIQUE

La Figure III. 8 illustre l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique calculée pour le PbS, le BaS et leurs alliages $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Selon la Figure III.8, il est clair que les spectres de cette partie imaginaire sont similaires pour toutes les concentrations. Nous pouvons également voir que le seuil d'absorption s'indique le gap optique qui est égal à 0.966 eV, 1.183 eV, 1.646 eV, 2.108 eV, 3.278 eV pour PbS, $\text{Ba}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{S}$, BaS respectivement. Avec un pic maximal $\varepsilon_2(\omega)$ qui est égal et localisée à 3.714 eV (22.140), 3.551 eV (17.268), 3.387 eV (12.637), 3.387 eV (6.659), 6.625 eV (7.445) eV pour PbS, $\text{Ba}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{S}$, $\text{Ba}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{S}$, BaS respectivement.

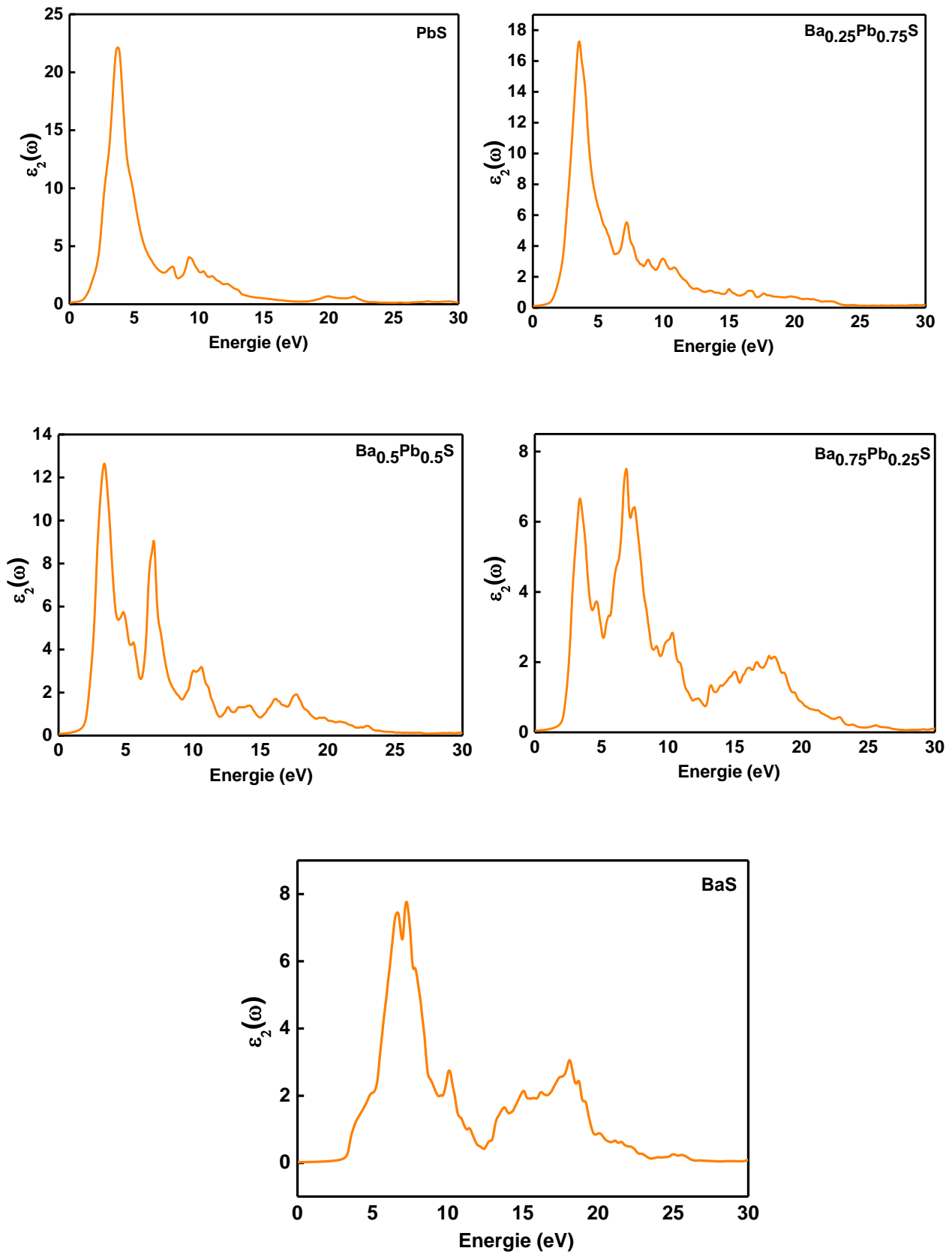


Figure III.8 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie E (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

III.5.2. PARTIE REELLE DE LA FONCTION DIELECTRIQUE

La variation de la partie réel $\epsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie dans l'intervalle [0-30] eV est montrée dans la Figure III.9. Nous remarquons que tous les courbe possèdent la même allure elles sont commencées par les valeurs statiques de la partie réel $\epsilon_1(0)$ qui sont regroupées dans le Tableau III.5 avec les valeurs obtenues par les modèles théoriques (Moss, Reddy, Herve et Ravindra). $\epsilon_1(\omega)$ augmente avec l'augmentation du l'énergie jusqu'à le pic maximal qui correspond l'énergie 2.517 eV (17.754), 2.571 eV (15.162), 2.707 eV (13.321), 2.707 eV (9.152), 5.564 eV (7.054) pour PbS, Ba_{0.25}Pb_{0.75}S, Ba_{0.5}Pb_{0.5}S, Ba_{0.75}Pb_{0.25}S, BaS, respectivement. Une diminution $\epsilon_1(\omega)$ pour tous les composés jusqu'à prendre des valeurs négatives dans l'intervalle [3.949-8.503] eV pour PbS, [3.986-6.245] eV pour Ba_{0.25}Pb_{0.75}S, [7.053-9.047] eV pour Ba_{0.5}Pb_{0.5}S, [7.578-9.183] eV pour Ba_{0.75}Pb_{0.25}S, [7.496-9.455] eV pour BaS ; (se signifie un comportement métallique de ces composées Ba_xPb_{1-x}S).

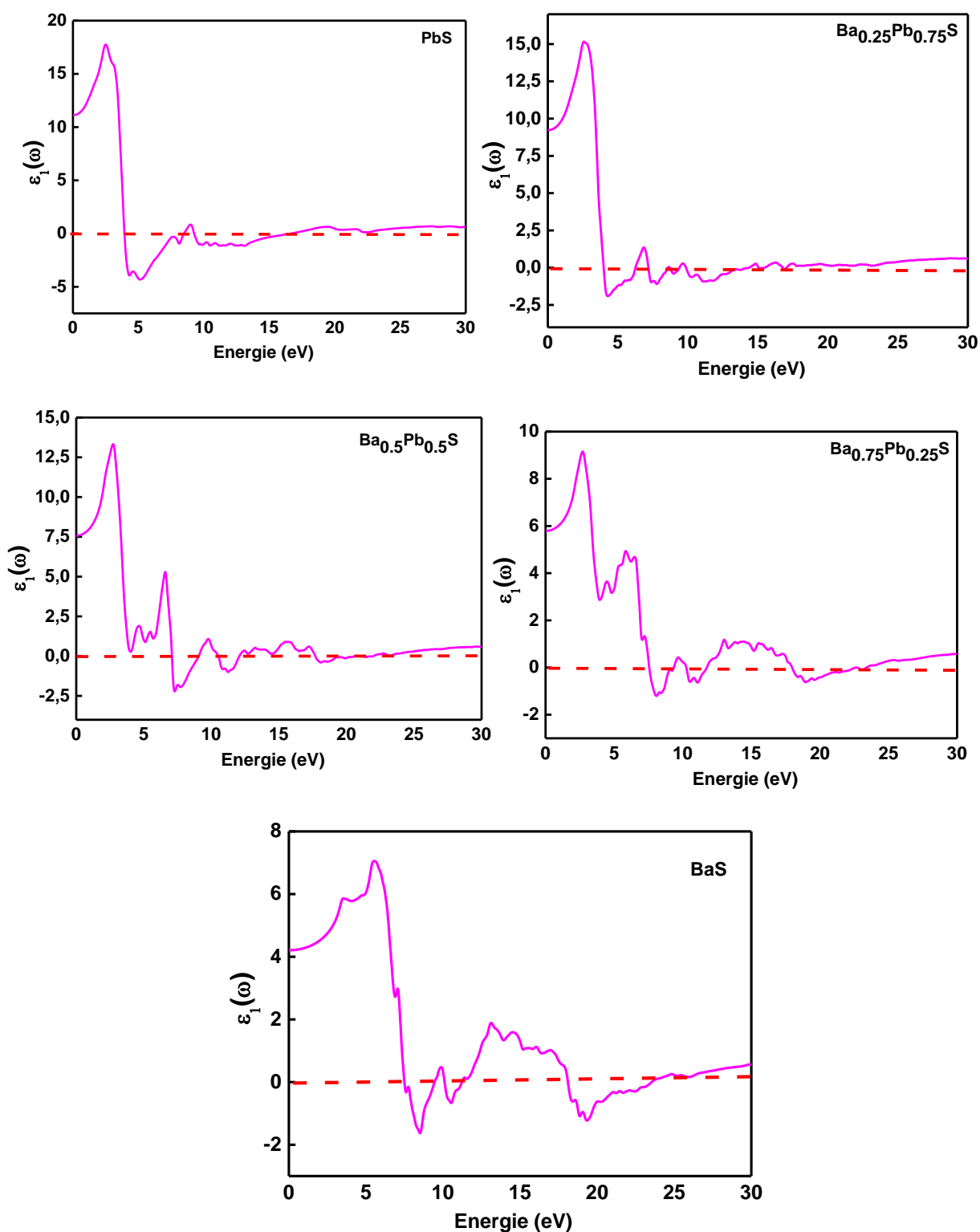


Figure III.9 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ en fonction de l'énergie E (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.

La Figure III.10 montre la variation des valeurs statiques $\varepsilon_1(0)$ avec les modèles théoriques (Reddy, Herve, Moss, et Ravindra) et leurs variations en fonction de la concentration x (Baryum) et de l'énergie de gap. A partir de ces courbes nous notons que les variations de nos valeurs statiques diminuent avec l'augmentation de la concentration du baryum et avec l'augmentation de l'énergie du gap et sont proches aux valeurs obtenues par les modèles théoriques mentionnés précédemment.

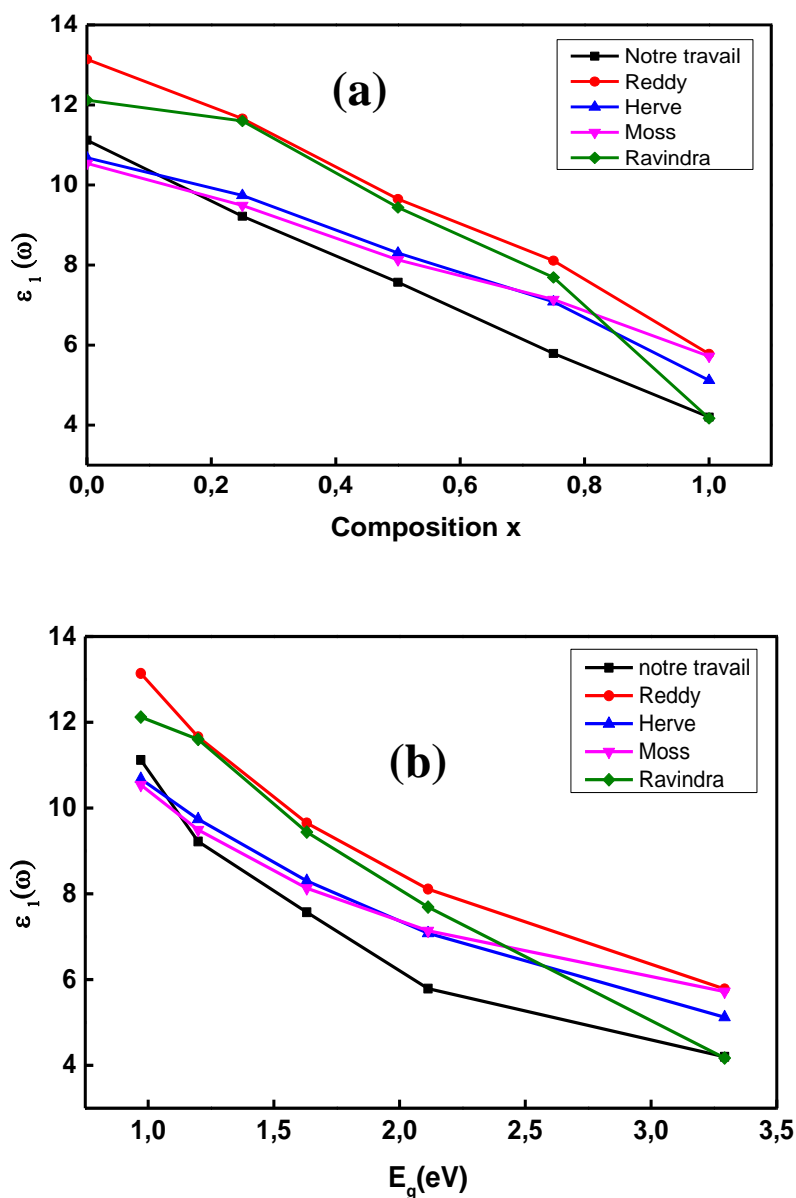


Figure III.10 : (a) Variation des valeurs statiques de la partie réelle $\varepsilon_1(0)$ en fonction du concentration x . (b) Variation des valeurs statiques de la partie réel $\varepsilon_1(0)$ en fonction d'énergie de gap avec les modèles théoriques (Reddy, Herve, Moss, Ravindra) pour les composées $Ba_xPb_{1-x}S$.

Tableau III.5 : Valeurs du $\epsilon_1(0)$, $n(0)$, $R(0)$ (notre travail, modèles théoriques, travaux expérimentales et théoriques) des alliages $Ba_x Pb_{1-x}S$ pour différentes concentrations $0 \leq x \leq 1$.

Matériaux	Paramètres	Notre travail (mBJ)	Reddy	Herve	Moss	Ravindra	Exp.	Autres travaux
PbS	$\epsilon_1(0)$	11.121	13.14	10.68	10.54	12.12	-	10.70 [82], 10.45 [50]
	$n(0)$	3.334	3.62	3.26	3.24	3.38	4.55 [101] 4.15 [102]	3.27 [81], 3.842 [103], 3.87 [66] 3.26 [50]
	$R(0)$	0.290	-	-	-	-	-	0.282 [82] 0.281 [50]
Ba_{0.25}Pb_{0.75}S	$\epsilon_1(0)$	9.221	11.66	9.74	9.49	11.16	-	8.89 [50]
	$n(0)$	3.036	3.41	3.12	3.08	3.34	-	3.04 [50]
	$R(0)$	0.254	-	-	-	-	-	0.254 [50]
Ba_{0.5}Pb_{0.5}S	$\epsilon_1(0)$	7.574	9.65	8.30	8.13	9.44	-	6.88 [50]
	$n(0)$	2.752	3.10	2.88	2.85	3.07	-	2.69 [50]
	$R(0)$	0.218	-	-	-	-	-	0.211 [50]
Ba_{0.75}Pb_{0.25}S	$\epsilon_1(0)$	5.790	8.11	7.08	7.14	7.69	-	5.73 [50]
	$n(0)$	2.406	2.84	2.66	2.67	2.77	-	2.40 [50]
	$R(0)$	0.170	-	-	-	-	-	0.169 [50]
BaS	$\epsilon_1(0)$	4.207	5.78	5.12	5.72	4.17	4.26 [104] 4.6 [105]	4 [84] 4.19 [50] 4.26 [50]
	$n(0)$	2.051	2.40	2.26	2.39	2.04	2.36 [106] 2.76 [107]	2 [84] 2.04 [50]
	$R(0)$	0.1187	-	-	-	-	-	0.118 [50]

III.5.3. INDICE DE REFRACTION

La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction d'énergie dans la gamme [0-30] eV est illustrée dans la Figure III.11. Toutes les courbes des composés étudiés montrent une

grande similarité. Elles sont commencées par les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$, qui sont regroupées dans le Tableau III.5. Il est clair que $n(\omega)$ augmente avec l'augmentation de l'énergie jusqu'à maximums à l'énergie à l'énergie 2.571 eV (4.315), 2.979 eV (4.034), 2.789 eV (3.761), 2.761 eV (3.071), 5.836 eV (2.744) pour PbS, Ba_{0.25}Pb_{0.75}S, Ba_{0.5}Pb_{0.5}S, Ba_{0.75}Pb_{0.25}S, BaS, respectivement. La Figure III.12 représente la variation des valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ avec différents modèles théoriques (Reddy, Herve, Moss, et Ravindra) et leurs variations en fonction de la concentration de dopage (Baryum) et de l'énergie de gap. A travers de ces courbes nous remarquons que nos valeurs statiques $n(0)$ diminue avec l'augmentation du dopage (Baryum) et avec l'augmentation de l'énergie du gap et sont proches aux toutes valeurs obtenues par les modèles théoriques surtout sont très proche aux valeurs obtenues par Moss.

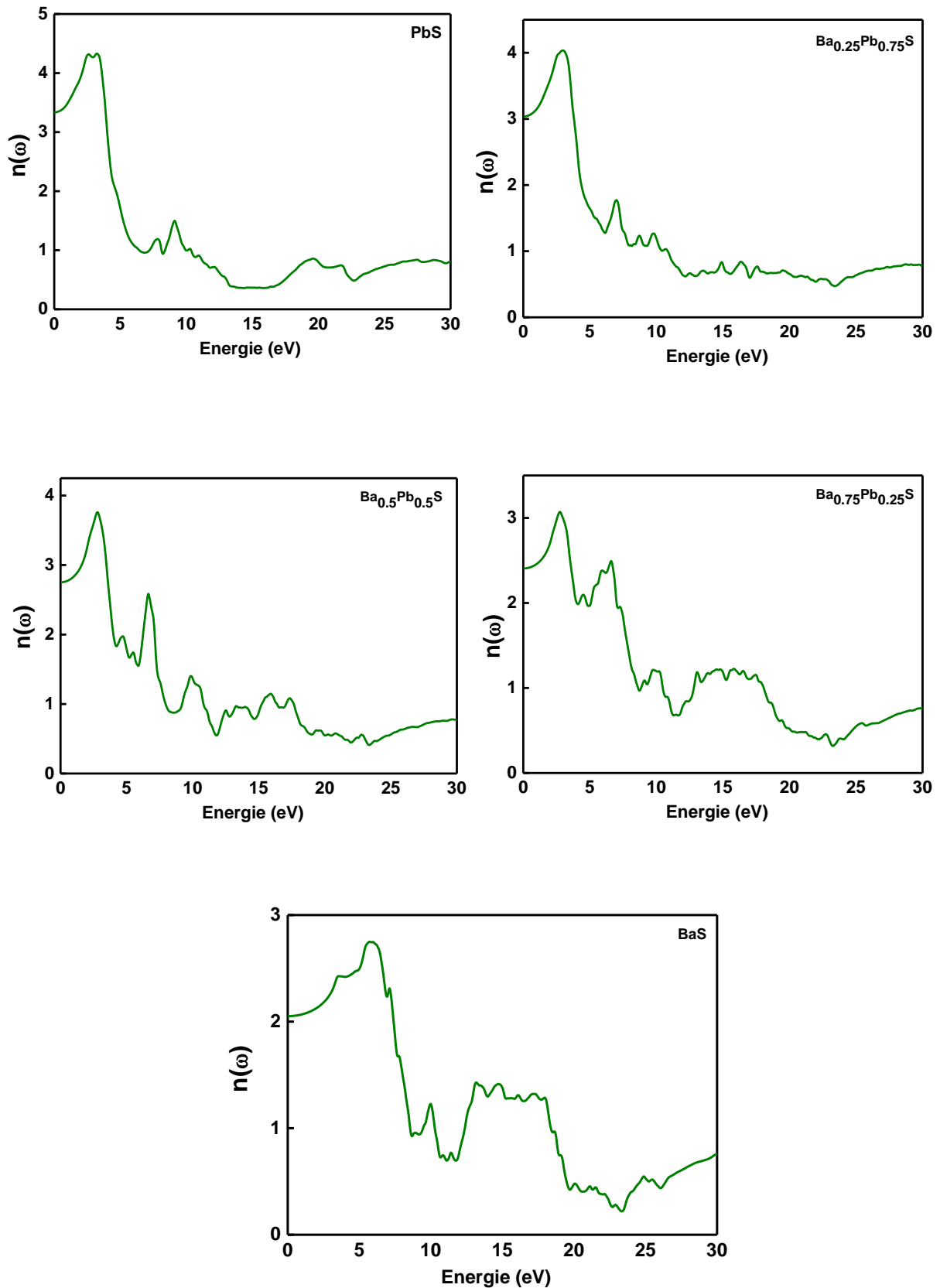


Figure III.11: Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$.

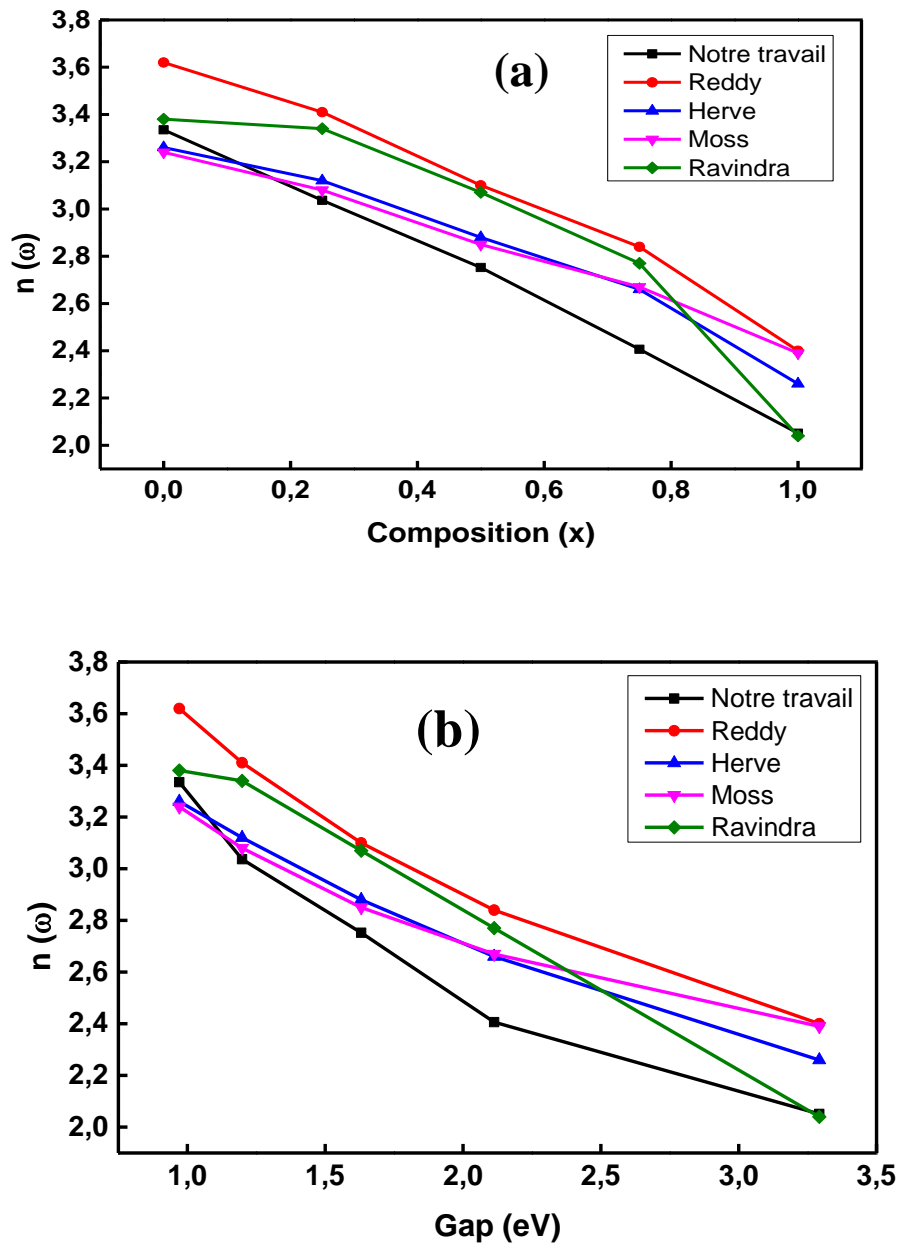


Figure III.12 : (a) Variation des valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction du concentration x (b) Variation des valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ en fonction de l'énergie de gap avec les modèles théoriques (Reddy, Herve, Moss, Ravindra) l'énergie pour les composant PbS , BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x}S$.

III.5.4. ABSORPTION

Le spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ est représenté sur la Figure III.13 pour les concentrations ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ pour une gamme $[0-30]$ eV. A partir de ces courbes nous observons que les matériaux absorbent dans le domaine visible et Ultraviolet. On peut déduire que nos matériaux sont favorables dans les applications des cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques.

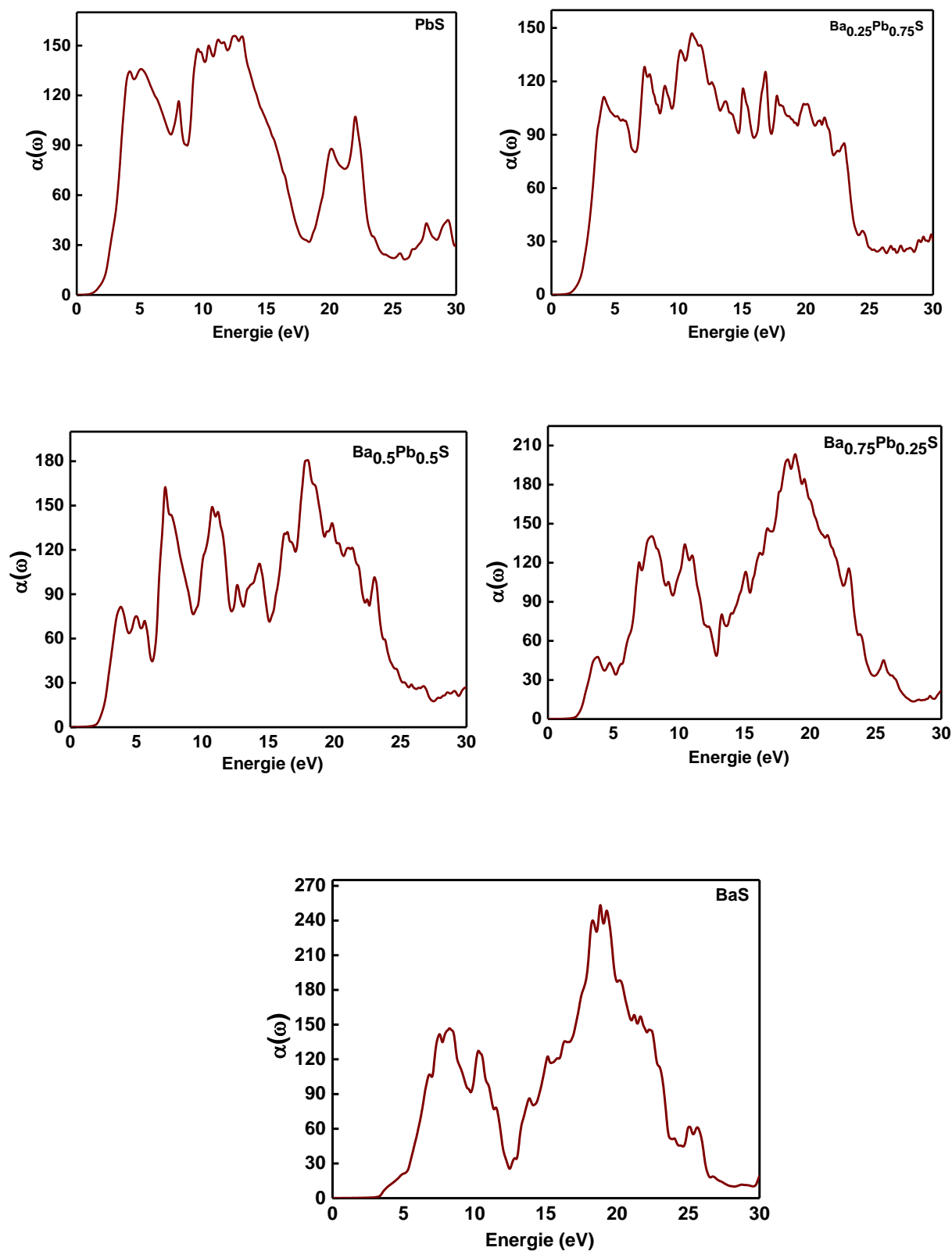


Figure III.13 : Variation de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction d'énergie pour les Composés PbS, BaS et leurs alliages Ba_xPb_{1-x}S.

La Figure III.14 illustre nos résultats pour les coefficients d'absorption de notre composés PbS et du BaS et leur alliages $Ba_xPb_{1-x}S$, qui sont comparés à d'autres matériaux solaires connus dans la région visible. Nos matériaux présentent une absorption optique supérieure à $AuBTe_2$ et $AuBSe_2$ en particulier surperformant d'autres matériaux solaires. On remarque qu'à 3 eV, le coefficient d'absorption du PbS est supérieur à $AuBTe_2$, $AuBSe_2$ et $AuAlTe_2$. Le PbS et le $Pb_{0.75}Ba_{0.25}S$ sont les meilleurs choix, ils peuvent être classés et suivis par les autres propositions.

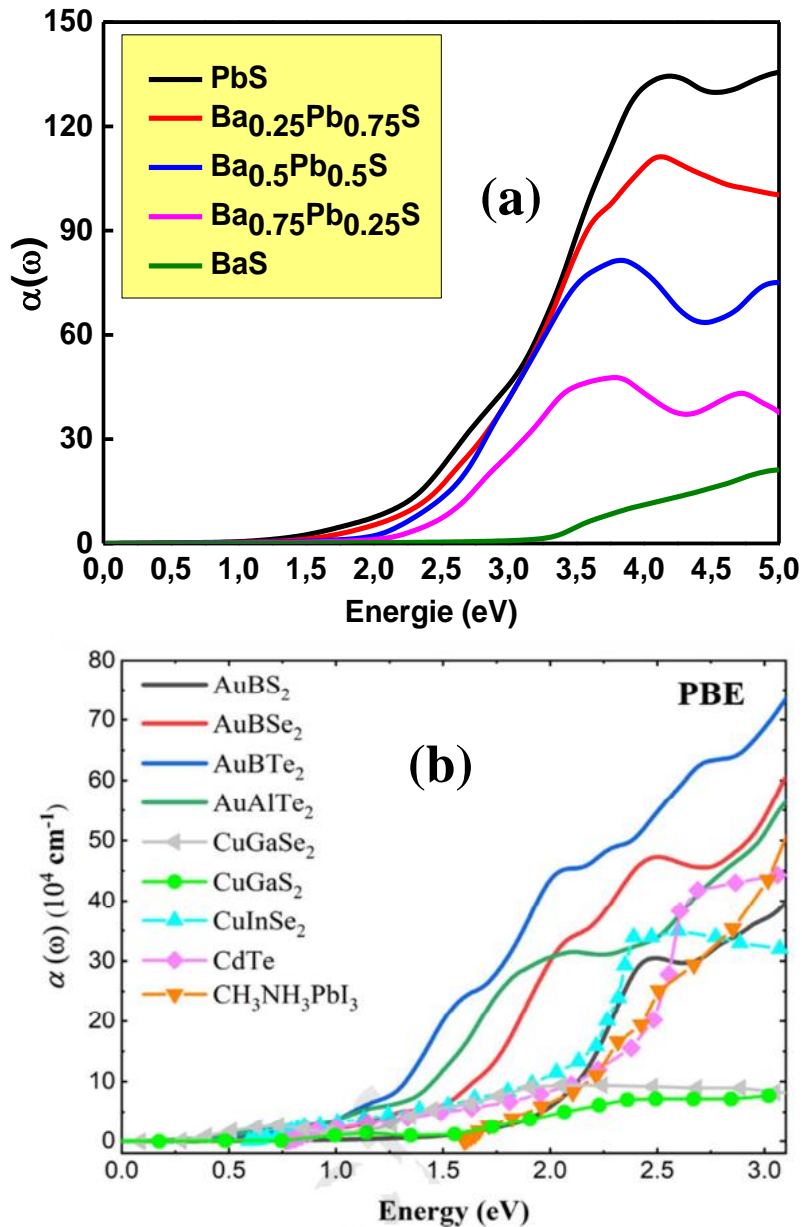


Figure III.14 : (a)Variation de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction d'énergie (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$ (b) Variation de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction d'énergie (eV) pour $AuBS_2$, $AuBSe_2$, $AuBTe_2$, $AuAlTe_2$ [108].

III.5.5. REFLECTIVITE

La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des composés étudiés est représentée sur la Figure III.15. D'après les spectres on remarque que l'allure des courbes est identique pour toutes les concentrations du dopage. Les valeurs statiques du $R(0)$ sont rassemblées dans le Tableau III.5. A partir de ce Tableau on voit clairement que notre valeur statique diminue avec l'augmentation de la concentration du baryum. L'intensité du pic maximal $R(\omega)$ est positionné autour de 4.122 eV (54.94%) pour PbS, Dans le cas ou $Ba_{0.25}Pb_{0.75}S$, il est un pic maximal localisé autour de 4.095 eV (48.63%), Pour $Ba_{0.5}Pb_{0.5}S$ il est positionne en 3.523 eV (40.99%), Pour $Ba_{0.75}Pb_{0.25}S$, BaS il est trouvé en 3.306 eV (29.06%), Pour BaS il est localisé en 8.530 eV (39.47%).

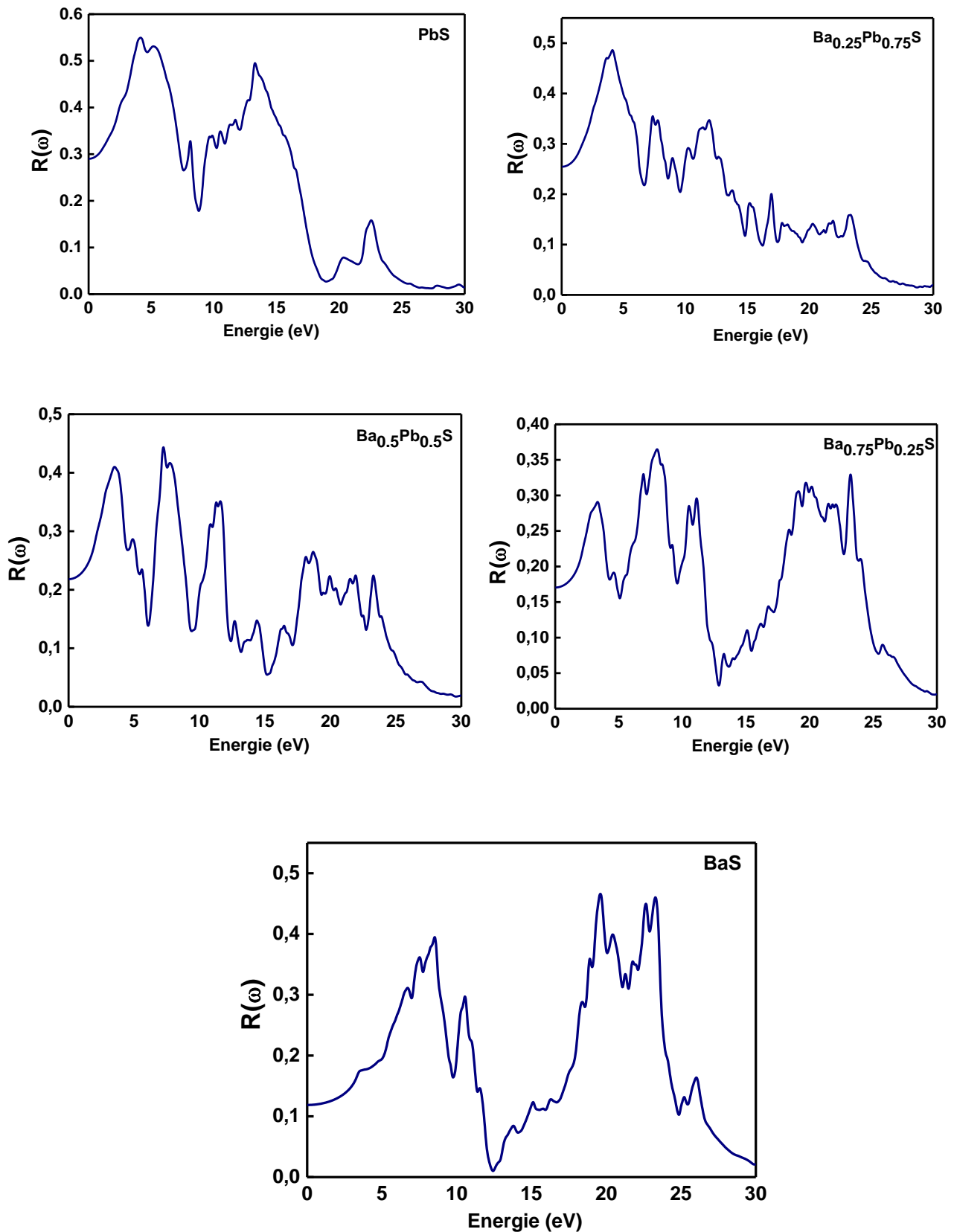


Figure III.15: Variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction d'énergie (eV) pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$.

III.5.6. CONDUCTIVITE

Les spectres de la conductivité $\sigma(\omega)$ de $Ba_x Pb_{1-x} S$ sont présentés dans la Figure III.16. D'après les spectres on remarque la même allure des courbes est pour toutes les concentrations du baryum. En effet, le premier pic pour tous les composés est situé à la même énergie sauf que le BaS. Pour le PbS ($x = 0$) ce pic est à 3.823 eV (11289), mais le $Pb_{0,75} Ba_{0,25} S$ ($x = 0,25$) est à 3.605 eV (8284.94), le cas du $Pb_{0,5} Ba_{0,5} S$ ($x = 0,5$) est placé à 3,469 eV (5838.59), Pour le $Pb_{0,25} Ba_{0,75} S$ ($x = 0,75$) est situé à 3,442 eV (3056.42), mais pour le BaS est située à 7.279 eV (7594.48).

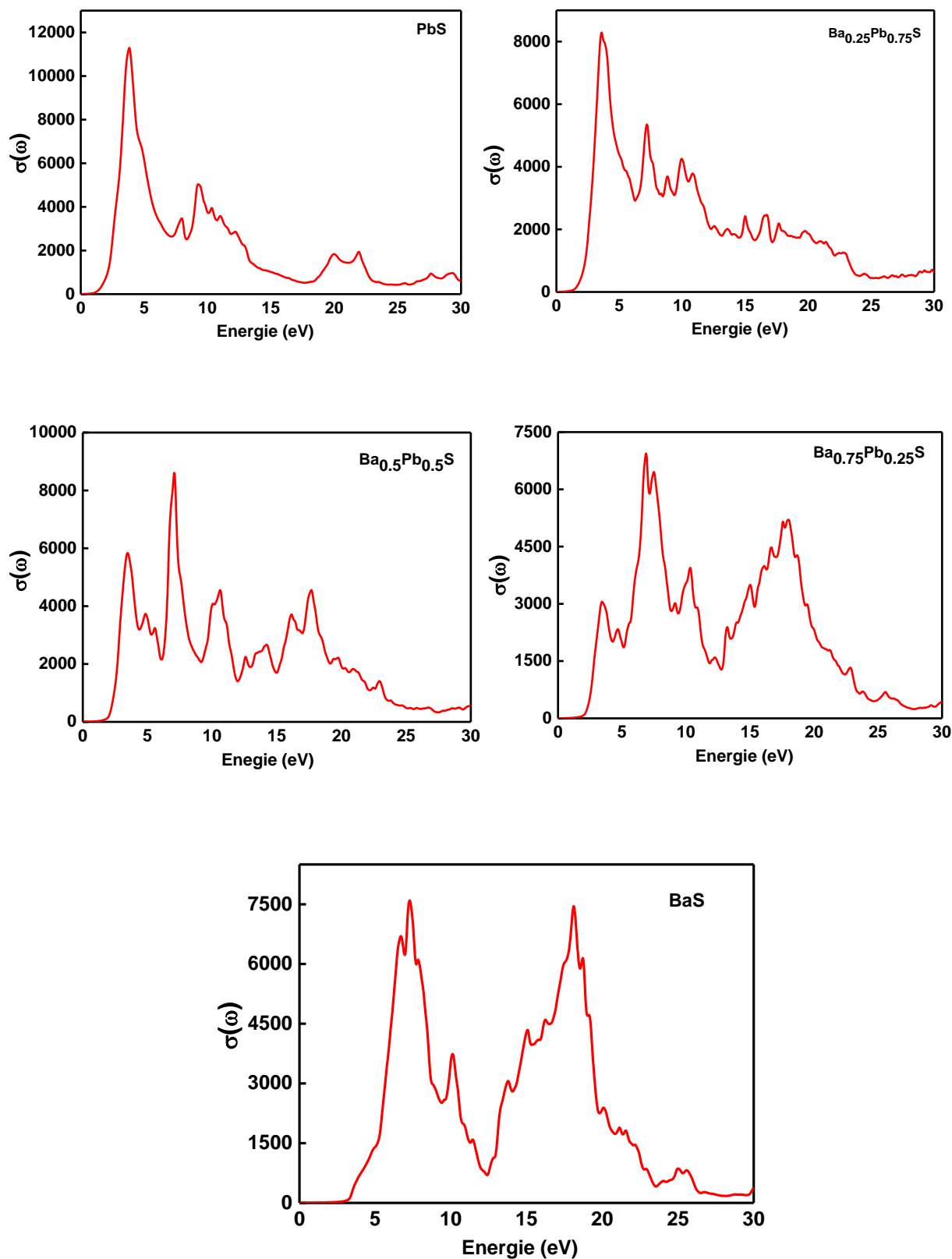


Figure III.16 : Variation de la conductivité $\sigma(\omega)$ en fonction d'énergie pour les composés PbS, BaS et leurs alliages $Ba_xPb_{1-x}S$

III.5.7 L'ENERGIE PERDU

Les spectres de perte d'énergie $L(\omega)$ de $Ba_xPb_{1-x}S$ sont présentés dans la Figure III. 17. Les spectres sont identiques pour toutes les concentrations de dopage Ba. En effet, les pics principaux des différentes concentrations se trouvent à la même énergie sauf que PbS le pic principal est situé à 16.884 eV (3.511), Pour $Pb_{0,75}Ba_{0,25}S$ ($x=0.25$) il est localisé à 23.388 eV (2.916), Pour $Pb_{0,5}Ba_{0,5}S$ ($x=0.5$) il est positionné en 23.442 eV (3.580) et pour $Pb_{0,25}Ba_{0,75}S$ ($x=0.75$) il se trouve en 23.497 eV (4.68), finalement pour BaS ($x=1$) il est localisé à 23.524 eV (7.641).

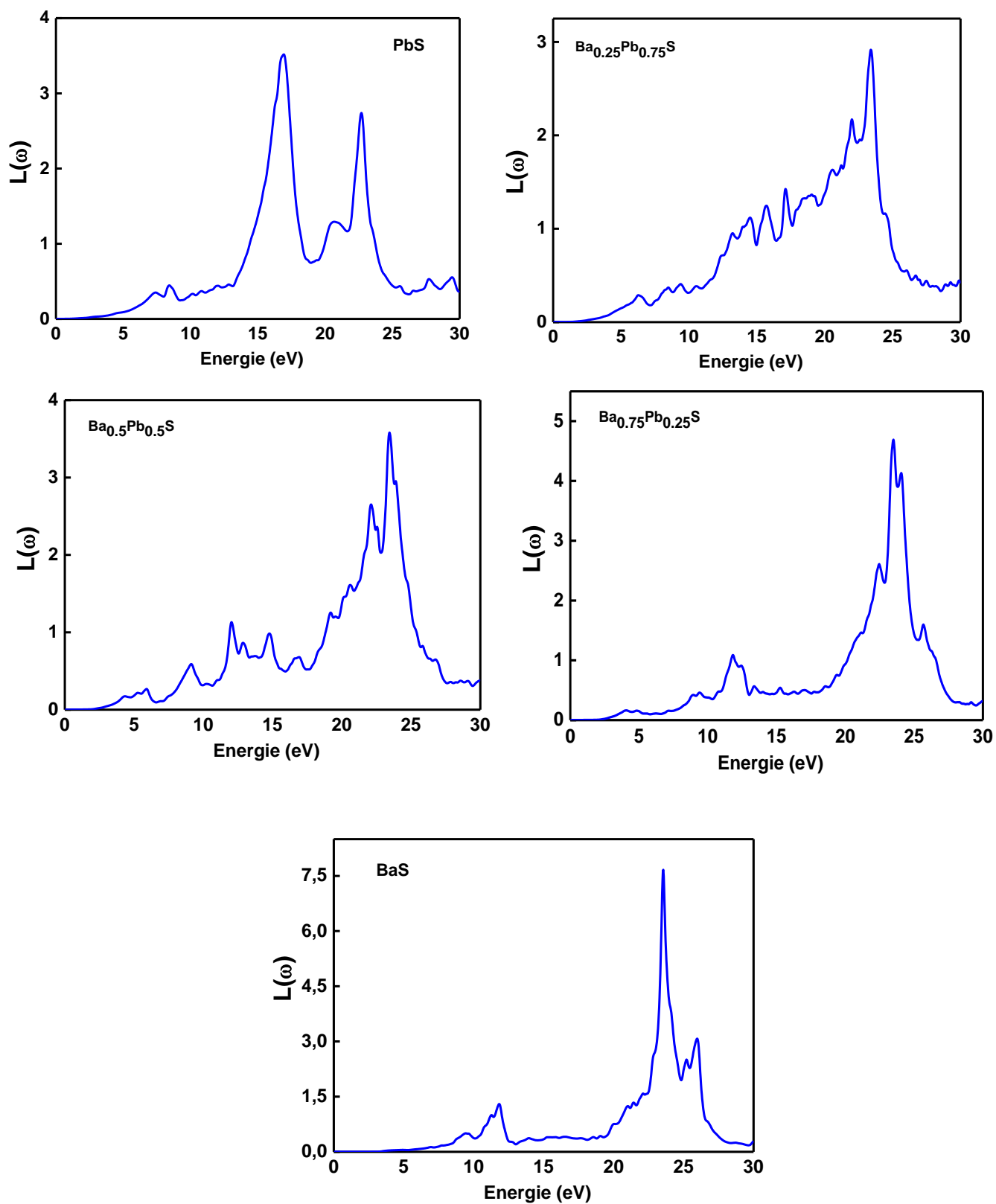


Figure III.17. : Variation de l'énergie perdu $L(\omega)$ en fonction d'énergie pour les composent PbS, BaS et leurs alliages $Ba_x Pb_{1-x} S$

III.6. CONCLUSION

Au cours de ces travaux, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage semi-conducteurs $Ba_xPb_{1-x}S$ pour une composition allant de 0 à 1 par pas de 0.25. Les calculs ont été effectués par l'approximation du gradient généralisé dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Les résultats structuraux tels que le paramètre de réseau sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature, Mais le module de compressibilité le contraire, Au fur et à mesure que la concentration augmente, le matériau passe d'un rigide à un fragile.

L'étude des structures des bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct pour les composés PbS , $Pb_{0.75}Ba_{0.25}S$, $Pb_{0.5}Ba_{0.25}S$, $Pb_{0.25}Ba_{0.75}S$. Tandis que pour BaS le gap est indirect. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant (mBJ) correspondent bien aux données théoriques par contre il est un peu supérieur aux résultats expérimentaux.

Le plus intéressant pour l'étude d'un semi-conducteur est les propriétés optiques. Nous avons déterminé la fonction diélectrique complexe et l'indice de réfraction. Les résultats obtenus sont en bon accord avec le modèle théorique du Moss. Nous avons trouvé que notre matériau étudié absorbe dans le domaine visible et Ultraviolet.

Nous concluons que notre matériau étudié on peut l'utilise dans les applications des cellules solaires et dispositifs optoélectroniques.



Conclusion générale



CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échange-corrélation quant à eux étant traités dans le cadre des deux approximations les plus utilisées : l'approximation WC-GGA, et l'approximation du potentiel modifié mBJ-GGA.

Notre travail est réparti en deux sections :

La première concerne une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques, optiques des composés binaires PbS et BaS leurs alliages $Pb_{1-x}Ba_xS$ avec la concentration $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ et 1

Les propriétés structurales à l'équilibre (paramètre du réseau, module de compressibilité) nous avons trouvé que la variation du paramètre du réseaux augmente avec l'augmentation de la concentration du Ba par contre le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la concentration du Ba déterminées pour les composés binaires sont en bon accord avec celles calculées par l'expérience et par d'autres méthodes théoriques. Nous avons confirmé après la confrontation des résultats de notre étude avec ceux de l'expérience que l'approximation WC-GGA sous-estime le paramètre cristallin et surestime le module de compressibilité.

Les propriétés électroniques est calculée par l'approximations mBJ. Nous avons obtenu que nos matériaux étudiés sont des semi-conducteurs possède des gaps suivant la direction L-L et R-R pour les composés PbS et $Pb_{1-x}Ba_xS$ respectivement quand ($x=0,25, 0,5, 0,75$) Sauf que le composé binaire BaS possède un gap indirect suivant la direction $\Gamma-X$ quand ($x= 1$). Les valeurs de ces derniers obtenues par l'approximation mBJ étaient très proches de celle valeurs théoriques.

Concernant les propriétés optiques, plusieurs grandeurs ont été calculées comme la partie imaginaire ϵ_2 et la partie réel ϵ_1 , l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α , la réflectivité R , la conductivité optique σ , aussi bien que l'énergie perdu L . Les valeurs de ces derniers obtenues par l'approximation mBJ. D'après notre résultat obtenu, Nous conclue que notre matériau étudié absorbe dans le domaine visible-Ultraviolet. Donc on peut dire que ces matériaux on peut l'appliqué pour fabriquer les cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques.

- [1] M. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt: Res. Appl, vol 7, (1999), p 311.
- [2] W. Liu, S. L. Gu, J. D. Ye, S. M. Zhu, S. M. Liu, X. Zhou, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y. Hang, C. L. Zhang, Appl. Phys. Lett, vol 88, (2006).
- [3] H.M. Khallaf, chemical bath deposition of group II-VI semiconductor thin Films for solar cells applications, Thèse de doctorat, University of Central, Florida, (2009), p 1.
- [4] Sadao Adachi, Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, John Wiley & Sons Ltd, (2009).
- [5] <http://staff.utar.edu.my/lmsk/Semiconductor%20Technologies/01%20Semiconductor%20Materials.pdf>
- [6] P. Kiréev, La Physique des semiconducteurs, édition Mir, Moscou, (1975).
- [7] http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/8110/4/Chapitre_2_final.pdf
- [8] F. Aymerich, Phys. Rev, vol 26, (1982), p 1968.
- [9] H. Abid, Thèse de doctorat d'état, Université de Sidi Bel-Abbes, (1997).
- [10] Y. Megdoud, Etude ab-initio des propriétés fondamentales des alliages ternaires, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2020), p 7-9.
- [11] F. Chouit, Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermiques des composés binaires et ternaires à base de Plomb, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2018), p 6-7.
- [12] R. Belghit, Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de quelques oxydes et chalcogénures des inter-alcalins : KNaO, RbNaO et KNaX (X : S, Se et Te), Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2019), p 9.
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B, vol 23, (1981), p 5048.
- [14] H. Bendjeddou, Etude des propriétés structurales et électroniques des ternaires AgGaTe₂ et AgInTe₂ et leurs alliages, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2018), p 25.
- [15] L.H. Thomas, proc. Camb.Phil. Soc, vol 23, (1927), p 542.
- [16] E. Z. Fermi, Phys, vol 48, (1928), p 73.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, vol 136, (1964).
- [18] B. Amimour, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des alliages ternaires à base de baryum et de calcium Ca_{1-x}Ba_xS,

Ca_{1-x}Ba_xSe et Ca_{1-x}Ba_xTe, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2018), p 9.

[19] D.M. Ceperly, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett, vol 45, (1980), p 566-569.

[20] M. Boukhtouta, Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des alliages Ag_{1-x}Cu_xCl, Ag_{1-x}Cu_xBr et Ag_{1-x}Cu_xI, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2016), p 45.

[21] F. Herman, J. P. Van Dyke, I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett, vol 22, (1969), p 807.

[22] M. Boudjendlia, Etude de premier principe des propriétés physiques des alliages ternaires Sr_xCa_{1-x}S, Sr_xCa_{1-x}Se et Sr_xCa_{1-x}Te par la méthode FP-LAPW, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2018), p 13-14.

[23] J. P. Perdew, K. Burke, Int. J. Quant. Chem, vol 57, (1996), p 309-319.

[24] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev, vol 45, (1992), p 13244-13249.

[25] A. D. Becke, Phys. Rev, vol 38, (1988), p 3098-3100.

[26] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, vol 77, (1996), p 3865-3868.

[27] Z. Wu and R. E. Cohen, more accurate generalized gradient approximation for solids, Phys. Rev, vol 73, (2006).

[28] R. Khemici, Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux pour la photonique, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2019), p 49.

[29] A D. Becke, E R. Johnson, J. Chem. Phys, vol 124, (2006), p 221101.

[30] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi local exchange-correlation potential, Phys. Rev. Lett, vol 102, (2009).

[31] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. D. Marks, [WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids](http://susi.theochem.tuwien.ac.at/), <http://susi.theochem.tuwien.ac.at/>

[32] A. D. Becke, M. R. Roussel, Phys. Rev, vol 39, (1989), p 3761.

[33] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties, Vienna University of Technology, Austria (2008).

[34] S. Cheddadi, Etude des propriétés structurales électroniques et thermodynamiques des alliages semi-conducteurs ternaires et quaternaires, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2018), p 36-38.

- [35] D. Heciri, Etude ab-initio des propriétés physiques des chalcogénures des inter-alcalins CsNaX (X=S, Se et Te) et des super-réseaux à base de chalcogénures de béryllium BeX (X=S, Se et Te), Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2021), p 25-32.
- [36] P. Novak, Calculation of spin-orbit coupling, Institute of Physics, Cukrovarnick 10, Praha 6, Czech Republic, p 16253.
- [37] D. D. Koelling, B. Harmon, J. Phys, vol 10, (1977), p 3107.
- [38] F. Rosicky, P. Weinberger, F. Mark, J. Phys, vol 9, (1976), p 2971.
- [39] J. H. Wood, A.M. Boring, Phys. Rev, vol 18, (1978), p 2701.
- [40] T. Takeda, T. Phys, vol 9, (1979), p 815.
- [41] A. H. Macdonal, W. E. Pickett, D. D. Koelling, J. Phys, vol 13, (1980), p 2675.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, Hyperf. Interact, vol 52, (1989), p 153.
- [44] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2eme édition, édition Mir, Moscow, (1975).
- [45] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett, vol 75, (1995), p 3545.
- [46] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev, vol 42, (1990), p 2051.
- [47] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, vol 74, (1995), p 1387.
- [48] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, vol 81, (1998), p 1038.
- [49] Y. Megdoud, Etude ab-initio des propriétés fondamentales des alliages ternaires, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2020), p 57-59.
- [50] S. Chattopadhyaya, R. Bhattacharjee, Theoretical study of structural, electronic and optical properties of $BaxPb_{1-x}S$, $BaxPb_{1-x}Se$ and $BaxPb_{1-x}Te$ ternary alloys using FPLAPW approach, Journal of Alloys and Compounds, (2016).
- [51] R. A. Cowley, Philos. Mag, vol 11, (1965), p 673-706.
- [52] K. Murase, J. Phys. Soc. Jpn, vol 49 (Suppl.), (1980), p 725-728.
- [53] J. M. Besson, W. Paul, A. R. Calawa, Phys. Rev, vol 173, (1968), p 699-713.
- [54] G. Martinez, Phys. Rev, vol 8 (1973), p 4686-4692.
- [55] A. A. Andreev, J. Physiq. (Paris), vol 29, (1968), p 4-50.
- [56] R. N. Tauber, A. A. Machonis, I. B. Cadoff, J. Appl. Phy, vol 37, (1966), p 4855-4860.

- [57] K. Hummer, A. Grüneis, G. Kresse, *Phys. Rev*, vol 75, (2007), p 195211-195219.
- [58] Z. Feit, M. McDonald, R. J. Woods, V. Archambault, P. Mak, *Appl. Phys. Letts*, vol 66, (1996), p 738-740.
- [59] S. T. Weir, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, *Phys. Rev*, vol 35, (1987), p 874-876.
- [60] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. K. Trickey, *Comput. Phys. Commun*, vol 59, (1990), p 339-415.
- [61] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, Landolt-Bornstein (Eds.), Springer, Berlin, vol. 17, (1982).
- [62] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, *Numerical Data Functional Relationships in Science and Technology*, Landolt–Bornstei, (Belin: Springer), vol 17, (2003).
- [63] R. Dalven, H. Ehrenreich, F. Seitz, D Turnbull, *Solid State Physics*, vol 28, (1973), p 179.
- [64] N. Ullah, G. Murtaza, R. Khenata, N. Hassan, S. Naeem, M. N. Khalid, S. Bin Omran, *Compt. Mat. Sci*, vol 83, (2014), p 496-503.
- [65] S. Wei, A Zunger, *Phys. Rev*, vol 55, (1997), p 605.
- [66] M. Lach-hab, D. A Papaconstantopoulos, M. J Mehl, *J. Phys. Chem. Solids*, vol 63, (2002), p 833.
- [67] M. Zenasni, M. Monir, H. Baltach, Xiao-Wei. Sun, D. Varshney, S. Bin Omran, Sehil, R. Khenata, First-principles investigation on the mechanical and electronic properties of novel $Pb_{1-x}CexY$ alloys (Y = S, Se, and Te): an ab initio study, *Materials Research Express*, (2017).
- [68] Y. Zhang, X.-Z. Ke, C.-F. Chen, J. Yang, P. R. C. Kent, *Phys. Rev*, vol 80, (2009).
- [69] S. Yamaoka, O. Shimomura, H. Nakazawa, O. Fukunaga, *Solid State Commun*, vol 33, (1980), p 87-89.
- [70] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, *J. Phys. Soc. Jpn*, vol 51, (1982), p 2247.
- [71] S. H. Wei, H. Krakauer, *Phys. Rev. Lett*.
- [72] G. Q. Lin, H. Gong, P. Wu, *Phys. Rev*, vol 71, (2005), p 85203-85205.
- [73] M. Ameri, A. Touia, H. Khachai, Z. Mahdjoub, M. Z. Chekroun, A. Slamani, *Mat. Sci. Appl*, vol 3, (2012), p 612-618.
- [74] Z. B. Feng, H. Q. Hu, S. X. Cui, W. J. Wang, *Physica B: Cond. Matt*, vol 404, (2009), p 2107-2110.

- [75] I. Benkaddour, H. Khachai, F. Chiker, N. Benosman, Y. Benkaddour, G. Murtaza, S. Bin Omran, R. Khenata, Springer, Ab Initio Study of the Structural, Electronic, and Thermal Properties of $\text{BaS}_{1-x}\text{Te}_x$ Alloy, (2015).
- [76] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H. Reshak, *Comput. Mater. Sci*, vol 38, (2006).
- [77] S. Gagui, B. Zaidi, Y. Megdoud, B. Hadjoudja, B. Chouial, H. Meradji, S. Ghemid, C. Shekhar, *Computational Condensed Matter*, Ab-initio study of the structural and optoelectronic properties of $\text{BaSe}_{1-x}\text{S}_x$ alloys, (2019).
- [78] B. Amimour, M. Slimani, C. Sifi, R. Khémissi, H. Meradji, S. Ghemid, SB. Omran, R. Khenata, Computational investigations of the band structure and thermodynamic properties of calcium-doped BaS using the FP-LAPW approach, *Chin J Phys*, vol 55, (2017), p 367–377.
- [79] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Bornstein (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, vol. 17, Springer, (1982).
- [80] N. Boukhris, H. Meradji, S. Ghemid, S. Drablia, F. El Haj Hassan, Ab initio study of the structural, electronic and thermodynamic properties of $\text{PbSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{PbS}_{1-x}\text{Te}_x$ ternary alloys, *Phys. Scr*, (2011).
- [81] S. Kacimi, A. Zaoui, B. Abbar and B. Bouhafs, *J. Alloys Compd*, vol 462, (2008).
- [82] S. Chattopadhyaya, R. Bhattacharjee, DFT based FP-LAPW investigation of structural, electronic and optical properties of $\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ and $\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ ternary alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, (2017).
- [83] S. Gagui, H. Bendjeddou, H. Meradji, B. Chouial, B. Hadjoudja, S. Ghemid, R. Khenata, A. K. Kushwaha, D. P. Rai, S. Bin Omran, Xiaotian Wang, Phase stability and optoelectronic characteristics of $\text{Ba}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$: a DFT-based simulation, Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, (2020).
- [84] G. Nimtz, B. Schlicht, B. Dornhaus, *Tracts in Modern Physics, Narrow Gap Semiconductors*: Springer, (1983).
- [85] P. Ravindran, A. Delin, R. Ahuja, B. Johansson, S. Auluck, J. M. Wills, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 56, (1997), p 6851.
- [86] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol*, vol 10, (1980), p 715.
- [87] A. Zaoui, S. Kacimi, M. Zaoui, B. Bouhafs, *Mater.Chem. Phys*, (2009).

- [88] S. Labidi, M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, First principles calculations of structural, electronic, optical and thermodynamic properties of PbS, SrS and their ternary alloys $Pb_{1-x}Sr_xS$, Computational Materials Science, (2010).
- [89] S. Kacimi, A. Zaoui, B. Abbar, B. Bouhafs, J. Alloys Compd, vol 462, (2008).
- [90] R. Dalven, Phys. Rev B, vol 8, (1973), p 6033.
- [91] P. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci, vol 74, (1940), p 21-51.
- [92] G. A. Saum, E. B. Hensley, Phys. Rev, vol 113, (1959), p 1019-1022.
- [93] B. Amimour, M. Slimani, C. Sifi, R. Khémissi, H. Meradji, S. Ghemid, SB. Omran, R. Khenata, Computational investigations of the band structure and thermodynamic properties of calcium-doped BaS using the FP-LAPW approach. Chin J Phys, vol 55, (2017), p 367–377.
- [94] R. Bhattacharjee, S. Chattopadhyaya, Effects of barium (Ba) doping on structural, electronic and optical properties of binary strontium chalcogenide semiconductor compounds -a theoretical investigation using DFT based FP-LAPW approach. Mater Chem Phys, vol 199, (2017), p 295–312.
- [95] S. Chelli, S. Touam, L. Hamioud, H. Meradji, S. Ghemid, F. El Haj Hassan, Ab-initio study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of $Ba_xSr_{1-x}S$ ternary alloys, Materials Science-Poland, vol 33, (2015), p 879-886.
- [96] Y. Megdoud, Etude ab-initio des propriétés fondamentales des alliages ternaires, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, (2020), p 95-97.
- [97] R.M. Wentzcovitch, M.L. Cohen, P.K. Lam, Phys. Rev, (1987), p 36-6058.
- [98] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, K. Rama Gopal, D.V. Raghuram, Opt. Mater.10, vol 98, (1998).
- [99] S. Gagui, S. Ghemid, H. Meradji, B. Zaidi, B. Amimour, S.A. Tahir, R. Ahmede, B. Chouial, B. Hadjoudja, A.K. Kushwaha, Ab-initio study on the phase transition, elastic, optoelectronic, and thermodynamic properties of $GaAs_{1-x}Sb_x$, Optik: International Journal for Light and Electron Optics, vol 219, (2020), p 165253.
- [100] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, Phys. Status Solidi, vol 93, (1979), p 155.
- [101] A. K. Walton, T. S. Moss, Proc. Phys. Soc, vol 81, (1963), p 509-513.
- [102] T. S. Moss, G. J. Burrell and B. Ellis, Semiconductor Opto-Electronics, Butterworth, London, (1973).

- [103] M. Labidi, H. Meradji, S. Ghemid, S. Labidi, structural, electronic, optical and thermodynamic properties of PbS, PbSe and their ternary alloy $\text{PbS}_{1-x}\text{Sex}$, *Modern Physics Letters B*, vol 25, (2011), p 1–14.
- [104] M. E. Lines, Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in: ionic crystals, I Linear response. *Phys Rev B*, vol 41, (1990), p 3372–3382.
- [105] M. Drofenik, A. Ažman, The dynamic ionic charge of NaCl type crystals CaS, SrS, BaS, *J Phys Chem Solids*, vol 33, (1972), p 761–763.
- [106] R. Drablia, H. Meradji, S. Ghemid, N. Boukhris, B. Bouhafas, G. Nouet, Electronic and optical properties of BaO, BaS, BaSe, BaTe and BaPo compounds under hydrostatic pressure, *Mod Phys Lett*, vol 23, (2009), p 3065–3079.
- [107] S. Laref, A. Laref, Thermal properties of BeX (X = S, Se and Te) compounds from ab initio quasi-harmonic method. *Comput Mater Sci*, vol 51, (2012), p 135–140.
- [108] M. Yaseena, J. Sunb, G. Murtazaa, S. D. Shollb, H. Fangb, First-principles study of electronic and optical properties of ternary compounds AuBX_2 (X = S, Se, Te) and AuMTe_2 (M = Al, In, Ga), *Solid State Sciences*, (2020).

RESUME

Les propriétés structurales, électroniques et optiques de BaS, PbS et leurs alliages pour $x = (0,25, 0,5, 0,75)$ dans la structure Rock-Salt "NaCl" ont été calculées à l'aide de la méthode FP-LAPW à plein potentiel dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En utilisant l'approximation de gradient généralisé (WC-GGA) de Wu-Cohen, pour calculer le paramètre de réseau, le module de compressibilité. Nous avons trouvé que le paramètre de réseaux a augmenté avec l'augmentation de la concentration du Baryum et l'inverse pour le module de compressibilité. La structures de bande électronique et l'énergie du gap sont calculées à l'aide d'un schéma de paramétrage modifié de Tran-Blaha Becke-Johnson (TB-mBJ). Nous avons obtenu que le gap est direct pour les composées PbS et $Pb_{1-x}Ba_xS$ respectivement quand ($x=0,25, 0,5, 0,75$) Sauf que le composé binaire BaS possède un gap indirect. Les propriétés optiques des composés binaires et de leurs alliages ternaires ont été calculées ainsi que la partie imaginaire ϵ_2 et la partie réel ϵ_1 , l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α , la réflectivité R , la conductivité optique σ et l'énergie perdu L ; utilisant l'approximation de Tran-Blaha Becke-Johnson (TB-mBJ) ; Notre matériaux étudiés absorbent la lumière dans le domaine visible-Ultraviolet. Donc ces matériaux sont favorables dans la fabrication des cellules solaires et des dispositifs optoélectroniques. Les résultats calculés sont comparés aux données expérimentales et théoriques disponibles.

Les mots clés : NaCl, DFT, WC-GGA, TB-mBJ

ABSTRACT

The structural, electronic and optical properties of BaS PbS and their alloys for $x = (0.25, 0.5, 0.75)$ in the Rock-Salt "NaCl" structure were calculated using the FP-LAPW method at full potential within the framework of functional density theory (DFT). Using Wu-Cohen's generalized gradient approximation (WC-GGA), to calculate the mail parameter, the balk modulus. We find that the mail parameter increased with the increasing of the Barium concentration and the opposite for the balk modulus. The electronic band structures and gap energy were calculated using a modified Tran-Blaha Becke-Johnson (TB-mBJ) parameter scheme. We obtained that the gap be direct for PbS and $Pb_{1-x}Ba_xS$ compounds respectively when ($x=0.25, 0.5, 0.75$) However in the BaS binary compound has an indirect gap. The optical properties of binary compounds and their ternary alloys we have calculated the

imaginary part ε_2 and the real one ε_1 , the refractive index n , the absorption coefficient α , the reflectivity R , the optical conductivity σ , as well as the energy lost L ; using the approximation of Tran-Blaha Becke-Johnson (TB-mBJ); Our studied material absorbs the ray in the visible-ultraviolet domain. So, we can say that these materials can be applied to make solar cells and optoelectronic devices. The calculated results are compared with available experimental and theoretical data.

Keywords: NaCl, DFT, WC-GGA, TB-mBJ

ملخص

تم حساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والضوئية لـ BaS PbS وسبائكها لـ $x = (0.75, 0.5, 0.25)$ في هيكل الملح الصخري "NaCl" باستخدام طريقة FP-LAPW بكامل إمكاناتها في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). باستخدام تقريب التدرج المعمم لـ Wu-Cohen (WC-GGA)، لحساب ثابت الشبكة، وحدة الانضغاط. نجد أن ثابت الشبكة زاوت مع زيادة تركيز الباريوم و العكس بالنسبة لوحدة الانضغاط. تم حساب هيكل النطاق الإلكتروني وطاقة الفجوة باستخدام مخطط الثوابت (Tran-Blaha Becke-Johnson (TB-mBJ) المعدل. حصلنا على أن تكون الفجوة مباشرة بالنسبة لمركبات PbS و $Pb_{1-x}BaxS$ على التوالي عندما $x = 0.25, 0.5, 0.75$ باستثناء أن المركب الثنائي BaS له فجوة غير مباشرة. تم حساب الخصائص الضوئية للمركبات الثنائية وسبائكها الثلاثية على أنها الجزء التخيلي ε_2 والجزء الحقيقي ε_1 ، ومعامل الانكسار n ، معامل الامتصاص α ، والانعكاسية R ، التوصيل البصري σ ، بالإضافة إلى الطاقة الضائعة L ؛ باستخدام تقدير تقريبي لـ (Tran-Blaha Becke-Johnson (TB-mBJ)؛ تمتص المواد المدروسة الأشعة الضوئية في مجال الأشعة فوق البنفسجية المرئية. لذلك يمكننا القول أنه يمكن تطبيق هذه المواد لصنع الخلايا الشمسية والأجهزة الإلكترونية الضوئية. نتم مقارنة النتائج المحسوبة بالبيانات التجريبية والنظرية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: NaCl، DFT، WC-GGA، TB-mBJ