

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et de la Nature et de la vie
Département : Sciences de la matière



THESE DE DOCTORAT
Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Matière condensée

Thème :

***Etude des propriétés électroniques et optiques
des couches minces du $Se_{1-x}Te_x$***

Présenté par :

MEKAHLIA Mahira

Devant le Jury :

BOUMAALI Abdelmalek	Professeur	U. Tébessa	Président
BENKHEDIR Mohamed Loutfi	Professeur	U. Tébessa	Rapporteur
ATTAF Abdallah	Professeur	U. Biskra	Examineur
BOUGUERRA Abdessalem	MCA	U. Souk Ahras	Examineur
CHEMMAM Fayçal	Professeur	U. Tébessa	Examineur

Date de soutenance : **/12/ 2020**

© Thèse effectuée

au

Laboratoire de physique Appliquée et Théorique L P A T



Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Physique Théorique et Appliquée (LPAT), Département de Physique, faculté des Sciences Exactes et de Nature et de la Vie, de l'Université de Tébessa.

Tout d'abord merci au bon dieu le tout puissant, de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans les meilleures circonstances.

En premier lieu, je remercie mon directeur de thèse, Monsieur **Mohamed Loutfi BENKHEDIR**, Professeur à l'Université de Tébessa, pour avoir encadré efficacement cette thèse, et qu'il trouve ici l'expression de ma très cordiale gratitude pour les conseils, le soutien et les encouragements qu'il m'a dispensés au cours. Je le remercie pour ses discussions utiles et fructueuses, ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Je le remercie pour sa disponibilité permanente et son soutien durant ces années.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Abdelmalek BOUMAALI**, Professeur à l'université de Tébessa et Directeur du laboratoire, pour la bienveillance qu'il nous a manifesté, l'intérêt qu'il a porté à notre travail et l'honneur qu'il a fait en acceptant de présider notre jury de thèse.

Je tiens à remercier vivement les membres du jury, Monsieur **Abdallah ATTAF** Professeur à l'Université de Biskra, Monsieur **Abdesselam BOUGUERRA** Maître de Conférences A à l'Université de Souk Ahras et Monsieur **Fayçal CHEMMAM**, professeurs à l'Université de Tébessa qui ont accepté de juger et examiner ce travail.

Enfin, Je tiens à adresser tous mes remerciements à mes parents et mon frère pour leur soutien, mes amis et collègues ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire LPAT.

Dédicace

Je dédie la présente thèse :

À Mon Père

Celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les grandes et les meilleures personnes...Grâce à vous que je suis là,

À ma Mère

À celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation...

À mon frère Yassine

Pour son soutien tout au long de ce travail

À la mémoire de mon frère Walid

À toute ma famille

Pour leur support, leur présence ainsi que leur soutien.

À mes chers amis et collègues.

Abstract

By using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in the WIEN2k code based on the density functional theory formalism (DFT), we were able to investigate, in more detail, the structural, electronic and optical properties of $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ binary alloys. The exchange-correlation potential (XC) was treated by the generalized gradient approximation (GGA) using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterization for structural property calculations, however, the GGA approximation with the potential of correction TB-mBJ was applied for the calculations of electronic and optical properties. The concentration effect on the lattice constants, the helical chain constants, band gap and the dielectric function are studied, the electronic and optical results of $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ appear nearly similar properties in the topology for the selected concentrations ($x = 0.03, 0.04$ and 0.08). An agreement was found between our results and some other experimental data. To our knowledge, this work represents a first theoretical study on these alloys.

Keywords :

FP-LAPW, WIEN2k, DFT, GGA, $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, Structural properties, Electronic properties, Optical properties.

Résumé

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons pu investiguer, avec plus de détail, les propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages binaires $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$. Le potentiel d'échange-corrélation (XC) a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant le paramétrage de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour les calculs des propriétés structurales, cependant, l'approximation GGA avec le potentiel de correction TB-mBJ a été appliquée pour les calculs des propriétés électroniques et optiques. L'effet de la concentration sur les paramètres cristallins, constantes de la chaîne hélicoïdale, gap énergétique et la fonction diélectrique sont étudiés, les résultats électroniques et optiques du $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ montrent des propriétés presque similaires dans la topologie pour des concentrations sélectionnées ($x = 0.03, 0.04$ et 0.08). Une cohérence a été montrée entre nos résultats et ceux quelques autres données expérimentales. A notre connaissance, ce travail constitue une première étude théorique sur ces alliages.

Mots clefs :

FP-LAPW, WIEN2k, DFT, GGA, $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, Propriétés structurales, Propriétés électroniques, Propriétés optiques.

ملخص

باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة الخطية (FP-LAPW) المنفذة في كود WIEN2k بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، تمكنا من التحقيق، بمزيد من التفصيل، في الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للسبائك الثنائية $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$. تمت معالجة كمون التبادل-الارتباط (XC) من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA) باستخدام معلمة Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) لحساب الخصائص البنيوية، بينما، تقريب GGA مع كمون التصحيح TB-mBJ لحساب الخصائص الإلكترونية والضوئية. تمت دراسة تأثير التركيز على الثوابت البلورية، ثوابت السلسلة الحلزونية، فجوة النطاق والدالة العازلة، تظهر النتائج الإلكترونية والضوئية لـ $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ خصائص متشابهة تقريباً في الطوبولوجيا للتركيزات المختارة ($x = 0.03, 0.04, 0.08$). لوحظ تناسب بين نتائجنا ونتائج بعض البيانات التجريبية الأخرى. على حد علمنا، يمثل هذا العمل أول دراسة نظرية على هذه السبائك.

الكلمات الرئيسية :

FP-LAPW، WIEN2k، DFT، GGA، $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ، الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الضوئية.

Sommaire

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références.....	4

CHAPITR I : Généralités sur les matériaux étudiés

I.1 Introduction.....	5
I.2 Propriétés physiques.....	5
I.2.1 Structure cristalline du matériau hôte choisie dans ce travail.....	5
I.2.2 Configuration électronique.....	6
I.2.3 Configuration des liaisons dans le t-Se.....	6
I.3 Première zone de Brillouin.....	7
I.4 Les propriétés de l'alliage SeTe.....	8
I.5 Définition d'un alliage.....	9
I.6 Les applications des chalcogénures à base de Se–Te.....	10
Références.....	11

CHAPITR II : Méthode ab-initio : Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW

II.1 Problématique.....	13
II.2 Approximations fondamentales.....	14
II.2.1 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	14
II.2.2 Approximation des électrons indépendants.....	14
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	16
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	16
II.3.2 Approche de Kohn-Sham.....	17
II.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	19
II.3.3.a Approximation du gradient généralisé (GGA).....	19
II.3.3.a.1 Approximation PBE-GGA.....	20
II.3.3.b Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	20
II.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales à Potentiel Total (FP-L/APW+lo)	
II.4.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW).....	22

II.4.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW).....	24
II.4.3 Les rôles des énergies de linéarisation E_l	25
II.4.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + orbitales locales (LAPW+LO).....	26
II.4.5 Méthode des Ondes Planes Augmentées + orbitales locales (APW+LO).....	27
II.4.6 Concept de la méthode FP-LAPW.....	28
II.5 Code WIEN2k.....	29
Références.....	31

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	33
III.2 Les super cellules.....	32
III.3 Détails de calcul.....	33
III.4 Résultats et discussions.....	34
III.4.1 Composé t-Se.....	34
III.4.1.1 Propriétés structurales.....	34
III.4.1.2 Propriétés électroniques.....	37
III.4.1.2.1 Structure de bande.....	37
III.4.1.2.2 Densité d'états (DOS).....	38
III.4.1.2.3 Densité de charge.....	42
III.4.1.3 Propriétés optiques.....	44
III.4.2 Les alliages t-Se_{1-x}Te_x (x = 0.03, 0.04 et 0.08).....	53
III.4.2.1. Propriétés structurales.....	54
III.4.2.2. Propriétés électroniques.....	58
III.4.2.2.1 Densité d'états (DOS).....	58
III.4.2.2.2 Densité de charge.....	64
III.4.2.3 Propriétés optiques.....	66
Références.....	74
CONCLUSION GENERALE.....	77

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Structure des chaînes hélicoïdales et leurs caractéristiques (a) l'angle diédral dans un chaîne hélicoïdale (b) dans le t-Se.	7
Figure I.2	Zone de Brillouin de la structure hexagonale.	8
Chapitre II		
Figure II.1	Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de <i>Kohn-Sham</i> .	17
Figure II.2	Schéma itératif de la procédure auto cohérente destine à résoudre les équations de <i>Kohn-Sham</i> .	18
Figure II.3	Partition de l'espace selon la méthode APW.	22
Chapitre III		
Figure III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la super cellule $2 \times 2 \times 2$.	35
Figure III.2	Structures cristallines de t-Se (a) et t-Se(D) (b).	36
Figure III.3	Structure de bande des composés t-Se (a) et t-Se(D) (b).	37
Figure III.4	Densité d'état électronique totale pour les composés t-Se et t-Se(D).	39
Figure III.5	Densités d'états électroniques totale et partielle par atome de l'atome 23 (a) et l'atome 11 (b) pour les composés t-Se et t-Se(D).	40
Figure III.6	Densités d'états électroniques totale et partielle par atome de l'atome 1, 5 et 11 pour le composé t-Se(D).	42
Figure III.7	Densité de charge électronique obtenue dans le plan $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ et (0001) illustre en 2D pour t-Se (a) et t-Se(D) (b).	43
Figure III.8	Densité de charge électronique obtenue dans les plans $(11\bar{2}0)$ et $(02\bar{2}0)$ illustre en 2D pour t-Se (a) et t-Se(D) (b).	43
Figure III.9	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).	47
Figure III.10	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).	48
Figure III.11	Variation de l'indice de réfraction dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).	48

Figure III.12	Variation de coefficient d'extinction dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).	50
Figure III.13	Variation de coefficient d'absorption dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).	50
Figure III.14	Variation de la réflectivité dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).	51
Figure III.15	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour t-Se _{1-x} Te _x avec x = 0.04 (a) et 0.08 (b) .	54
Figure III.16	Structures cristallines de t-Se _{1-x} Te _x pour la concentration x = 0.03 (a) , 0.04 (b) et 0.08 (c) .	55
Figure III.17	Les structures cristallines de t-Se _{1-x} Te _x (D) pour la concentration x = 0.03 (a) , 0.04 (b) et 0.08 (c) .	57
Figure III.18	Densités d'états électroniques totale et partielle de t-Se _{1-x} Te _x superposé avec celles obtenus par t-Se _{1-x} Te _x (D) pour x = 0.03 (a) , 0.04 (b) et 0.08 (c) .	61
Figure III.19	Densités d'états électroniques totale et partielle de t-Se _{1-x} Te _x superposé avec celles obtenus par t-Se _{1-x} Te _x (D) pour x = 0.03 (a) , 0.04 (b) et 0.08 (c) dans la gamme d'énergie -2.5 à 2.5 eV.	63
Figure III.20	Densité de charge électronique obtenue dans les plans (10 $\bar{1}$ 0), (01 $\bar{1}$ 0) et (0001) illustre en 2D où x = 0.03 pour t-Se _{1-x} Te _x (a) et t-Se _{1-x} Te _x (D) (b) .	65
Figure III.21	Densité de charge électronique obtenue dans le plan (02 $\bar{2}$ 0) illustre en 2D pour t-Se _{1-x} Te _x (a) et t-Se _{1-x} Te _x (D) (b) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.	65
Figure III.22	Variation de la partie réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique dans les polarisations zz et xx en fonction de l'énergie pour t-Se _{1-x} Te _x et t-Se _{1-x} Te _x (D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.	67
Figure III.23	Le zoom de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans les polarisations zz et xx des t-Se _{1-x} Te _x et t-Se _{1-x} Te _x (D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.	69
Figure III.24	Variation de la partie réelle (a) et imaginaire (b) de l'indice de réfraction complexe dans les polarisations zz et xx en fonction de l'énergie pour t-Se _{1-x} Te _x et t-Se _{1-x} Te _x (D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.	71
Figure III.25	Variation de la réflectivité dans les polarisations zz et xx en fonction de l'énergie des systèmes t-Se _{1-x} Te _x et t-Se _{1-x} Te _x (D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.	72
Figure III.26	Variation du coefficient d'absorption dans les polarisations zz et xx en	72

	fonction de l'énergie des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .	
Figure III.27	Le zoom du coefficient d'absorption dans les polarisations zz et xx des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I-1	Configuration électronique et nombre atomique des éléments de notre étude.	6
Chapitre III		
Tableau III-1	Paramètres du réseau (a_0 , c_0) et module de compressibilité B_0 de t-Se et de sa super cellule.	36
Tableau III-2	Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites des composés t-Se et t-Se(D) (en eV).	38
Tableau III-3	Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, indice de réfraction statique $n(0)$ donnée dans les axes xx et zz, constante diélectrique statique moyenne $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique moyenne $n(0)$ calculés pour t-Se et t-Se(D).	49
Tableau III-4	Bords d'absorption α_{xx} et α_{zz} et bords d'absorption moyenne (α) ainsi que l'énergie de gap (E_g) pour t-Se et t-Se(D).	51
Tableau III-5	Réflectivité statique $R_{xx}(0)$ et $R_{zz}(0)$, valeurs maximales de réflectivité $R_{xx}(\omega)_{max}$, $R_{zz}(\omega)_{max}$ ainsi que les énergies correspondantes pour t-Se et t-Se(D).	52
Tableau III-6	Paramètres du réseau (a_0 , c_0) et le rayon R_{MT} pour t-Se $_{1-x}$ Te $_x$ obtenus à partir du processus d'optimisation structurelle.	55
Tableau III-7	Les distances des deux plus proches voisins (d_1) et des troisièmes voisins (d_3), l'angle de valence (Θ) et l'angle diédral (ϕ) de t-Se $_{1-x}$ Te $_x$ entre les atomes Se ainsi que les atomes Se et Te et le rapport d_2/d_1 entre les atomes Se.	56
Tableau III-8	Energies de bande interdite calculées (eV) des systèmes t-Se $_{1-x}$ Te $_x$ et t-Se $_{1-x}$ Te $_x$ (D) pour $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .	62
Tableau III-9	Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, valeurs maximales de $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ et leurs énergies correspondantes aux directions xx et zz des systèmes t-Se $_{1-x}$ Te $_x$ et t-Se $_{1-x}$ Te $_x$ (D) où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .	68
Tableau III-10	Valeurs maximales de $n(\omega)$ et $k(\omega)$ et leurs énergies correspondantes aux directions xx et zz des systèmes t-Se $_{1-x}$ Te $_x$ et t-Se $_{1-x}$ Te $_x$ (D) où $x = 0.03,$	70

	0.04 et 0.08.	
Tableau III-11	Réflectivité statique $R_{xx}(0)$ et $R_{zz}(0)$, valeurs maximales de réflectivité $R_{xx}(\omega)_{\max}$, $R_{zz}(\omega)_{\max}$ ainsi que les énergies correspondantes des $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .	71
Tableau III-12	Valeurs maximales de $\alpha(\omega)$ ainsi que les énergies correspondantes dans les axes xx et zz , les bords d'absorption $\alpha(\omega)$ avec leurs composés ainsi que l'énergie de gap des $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .	73

Introduction

Introduction

Le Sélénium (Se), est un élément chalcogène appartenant à la famille des éléments VI^B. Il existe en différentes phases. Cet élément est un semi-conducteur, et en raison de sa structure inhabituelle, il est considéré comme l'un des semi-conducteurs les plus importants [1]. Il a été découvert en 1873 comme premier photoconducteur [2]. En 1883, la première cellule solaire a été annoncée en utilisant Se, qui est considéré comme le premier solide à avoir des propriétés photovoltaïques [3-5]. Parce que Se est un semi-conducteur qui peut être traité à de faibles températures (moins de 200 °C) et être stable dans des conditions normales, une production à faible coût et facile à développer.

Dans la détection des rayons X, Se, actuellement, est largement utilisé contrairement à d'autres applications. Pour cela, des appareils d'imagerie à rayons X à écran plat modernes simples et efficaces sont utilisés à partir de films de Sélénium amorphe (a-Se) [6-7]. Pour les dispositifs d'imagerie très sensibles, a-Se est utilisé comme film photoconducteur amorphe de couche photoconductrice à gain élevé d'avalanche (HARP) [8].

Malgré les applications diverses du Se en raison de ses propriétés uniques, nous trouvons que la faible sensibilité et la courte durée de vie font partie de ses inconvénients à l'état pur. En outre, la propriété d'instabilité thermique est, également, l'une de ses inconvénients dans son état amorphe du point de vue de l'application pratique. Le dopage de Se avec différents atomes d'impuretés améliore ces propriétés. Plus important encore, la grande valeur de la bande interdite est un inconvénient qui limite l'efficacité des cellules solaires à base de Se, en limitant la densité de courant maximale des dispositifs [9]. Dans ce cas, l'élément approprié à ajouter au Se dans les cellules solaires à base de Se ne doit affecter que la valeur de la bande interdite sans les autres propriétés idéales. Comme le Tellure (Te) est un semi-conducteur isomorphe à Se, à une bande interdite étroite d'une valeur de 0.35 eV [10-11]; il est l'élément de choix à ajouter au Se dans les cellules solaires à base de Se, pour réduire la valeur de la bande interdite. Cela a été confirmé par de nombreuses études, que lorsque la concentration de Te augmente dans les alliages $Se_{1-x}Te_x$, la valeur de la bande interdite diminue.

L'alliage $Se_{1-x}Te_x$ a été largement étudié expérimentalement et théoriquement à grande échelle pour des concentrations ≥ 0.1 [12-15]. Les alliages $Se_{1-x}Te_x$ ont des caractéristiques très importantes; en plus de leur stabilité thermique, ils montrent une grande sensibilité électrique [16] et une meilleure résistance à la corrosion. Ces matériaux ont des applications

Introduction

diverses comme les applications électro-photographiques telles que pour l'impression laser et comme photorécepteurs en photocopie [17, 18].

La phase trigonale est la seule liée aux applications photovoltaïques, par conséquent, les dispositifs photovoltaïques en alliage cristallin $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ sont utilisés dans les cellules solaires évolutives à faible coût après avoir obtenu la valeur de gap optimale pour trigonal Se ($t\text{-Se}$) en le dopant avec Te (1.2-1.4 eV). De plus, il est préférable que la concentration de Te dans l'alliage soit faible, car Te est plus conducteur que Se, ce qui est un inconvénient pour l'absorbeur photovoltaïque [19]. En effet, une faible concentration de Te diminue considérablement la valeur de la bande interdite [9]. Pour cette raison, dans cette étude, nous avons choisi Te à de faibles concentrations.

Suite à l'étude [20], il a été prouvé que la valeur de gap optique de $t\text{-Se}$ est modérée par les interactions inter-chaînes impliquées dans les orbitales de bande. Nous savons que $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ est constitué de chaînes hélicoïdales disposées parallèlement les unes aux autres le long de l'axe c , où la force de ces chaînes affecte les propriétés optiques telles que le gap optique. Pour cette raison, nous mettons l'accent sur l'une des caractéristiques de cette chaîne, qui est l'angle diédral (ϕ), en changeant le sens de rotation de cet angle au niveau de certains atomes sélectionnés. Par conséquent, nous créons un défaut dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, c'est-à-dire $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ contenant un défaut ($t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$), pour démontrer que les interactions intra-chaîne ont également un rôle dans la valeur du gap dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ à partir de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$. Très peu de travaux sur les alliages $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ avec des x inférieures à 0.1 sont publiés et un manque d'information sur ce sujet est très grand pour cela on se propose dans ce travail a construire une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage binaire $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ pour $0 \leq x \leq 0.1$ à partir d'une étude théorique, en utilisant une méthode de simulation de premier principe (ab-initio) qui est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En outre, nous avons examiné l'influence de défaut dans l'angle diédral sur les caractéristiques de la chaîne hélicoïdale et le but de cela est d'avoir une bonne compréhension du rôle de ce défaut à travers son effet sur les propriétés structurales, électroniques et optiques, en particulier, le gap optique.

Après cette introduction, ce manuscrit comporte trois chapitres composés de la façon suivante :

Introduction

Dans le premier, on présente une recherche bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés et décrit leurs propriétés physiques générales, ainsi que leur application.

Le deuxième chapitre est dédié à présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que ses différentes approximations utilisées dans cette thèse. Dans une seconde étape, nous présentons la méthode ab-initio (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de nos matériaux. Nous avons également décrit à la fin de ce chapitre le code WIEN2k.

Le troisième chapitre est consacré, d'abord, au détail du calcul. Ensuite, nous présentons les différents résultats relatifs aux propriétés structurales, électroniques et optiques obtenus à partir du calcul théoriques sur les semi-conducteurs $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ avec $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 et comparés avec celles obtenues expérimentalement ou bien d'autres données théoriques disponibles dans la littérature, leurs interprétations.

Enfin, la conclusion générale permettra de résumer et de discuter les résultats essentiels présentés.

Références

- [1] T. Wagnar, S. O. Kasap, *Journal of Materials Research* 12, 1892–1899 (1997).
- [2] W. Smith, *Nature (London)*, 7(170), 303 (1873).
- [3] W. Smith, *Nature*, 7 (173), 303–303 (1873).
- [4] W. G. Adams, R. E. Day, *The Action of Light on Selenium. Proc. R. Soc. London*, 25 (171–178), 113–117 (1876).
- [5] C. E. Fritts, *On a New Form of Selenium Cell, and Some Electrical Discoveries Made by Its Use. Am. J. Sci*, s3–26 (156), 465–472 (1883).
- [6] S. O. Kasap, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 33 (21), 2853–2865 (2000).
- [7] S. Kasap, J. B. Frey, G. Belev, O. Tousignant, H. Mani, L. Laperriere, A. Reznik, J. A. Rowlands, *Phys. Status Solidi B*, 246 (8), 1794–1805 (2009).
- [8] W. D. Park, K. Tanioka, *Applied Physics Letters* 105, 192106 (2014).
- [9] I. Hadar, X. Hu, Z. Z. Luo, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *ACS Energy Lett*, 4, 2137–2143 (2019).
- [10] E. Grison, *J. Chem. Phys*, 19 (9), 1109–1113 (1951).
- [11] A. K. Bhatnagar, K. Reddy, *Indian J. Pure Appl. Phys*, 34 (7), 480–491 (1996).
- [12] T. Yamaguchi, F. Yonezawa, *Journal of Non-Crystalline Solids* 117/118, 324-327 (1990).
- [13] H. El-Zahed, A. El-Korashy, M. Dongol, *Thin Solid Films* 259, 203-211 (1995).
- [14] A. L. Dawar, I. C. Joshi, L. Narain, *Thin Solid Films*, 76, 113-117 (1981).
- [15] H. P. D. Lanyon, *J. Appl. Phys.* 35, 1516 (1964).
- [16] A. E. Bekheet, M. A. Afifi, N. A. Hegab, L. A. Wahab, H. A. Shehata, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 496218 (9pp), (2007).
- [17] S. O. Kasap, T. Wagner, V. Aiyah, O. Krylouk, A. Bekirov, L. Tichy, *J. Mater. Sci.* 34, 3779–3787 (1999).
- [18] A. Kumar, M. Lal, K. Sharma, S. K. Tripathi, N. Goyal, *Chalcogenide Lett.* 9 (6), 275–285 (2012).
- [19] A. Nussbaum, *Phys. Rev*, 94 (2), 337–342 (1954).
- [20] M. Matsui, *J. Phys. Chem. C*, 118, 19294–19307 (2014).

Chapitre I

Généralités sur les matériaux étudiés

I.1 Introduction

La colonne 16, du tableau périodique, dite des chalcogènes, est le groupe VI^B, cette famille compte six éléments : l'Oxygène (O), le Soufre (S), le Sélénium (Se), le Tellure (Te), le Polonium (Po) et le Ununhexium (Uuh). Trois de ces éléments sont des non-métaux (O, S, Se), le Te est un métalloïde et en fin les deux dernier éléments (Po, Uuh) sont des métaux. Aussi, ces éléments chalcogènes ont des propriétés électriques différentes, nous constatons que le O et S sont des isolants, Po est un métal conducteur, Uuh est indéterminée et Se et Te sont des semi-conducteurs. On mettant l'accent sur les semi-conducteurs de cette famille qui sont le thème de cette étude.

Les semi-conducteurs VI^B ou plus spécifiquement le composé Se, qui peut exister à l'état solide sous forme amorphe ou cristallin et à l'état liquide. Se présente une combinaison unique de nombreuses propriétés intéressantes et utiles. De plus, Se à une importance considérable dans une grande variété d'applications commerciales.

I.2 Propriétés physiques

I.2.1 Structure cristalline du matériau hôte choisie dans ce travail

Le Sélénium cristallin peut exister dans des différentes phases (monoclinique : α , β et γ , rhomboédrique, orthorhombique, α et β -cubique et hexagonale). Dans les conditions normales de température et de pression, l'état stable est la phase hexagonale [1, 2], notre choix c'est fait sur cette phase qui est le trigonal (t-Se).

t-Se est un composé de symétrie hexagonal qui se cristallise dans la structure de type trigonal du groupe d'espace $P3_121$ possède 3 atomes par cellule unitaire avec des paramètres de maille $a = 4.3662 \text{ \AA}$ et $c = 4.956 \text{ \AA}$ [3], donc le cristal est anisotrope.

t-Se est constitué des chaînes hélicoïdales (spirales) disposées parallèlement les unes aux autres le long de l'axe c, qui seront définis dans les paragraphes suivants. Le plus important dans ce cristal est la structure de la chaîne hélicoïdale qui se répète tous les 3 atomes (cycle).

On peut observer à partir des discussions des études précédentes et de la littérature, que la chaîne hélicoïdale de t-Se est plus forte que la chaîne hélicoïdale de t-Te, où la force de la chaîne hélicoïdale affecte les propriétés optiques telles que le gap optique. Nous trouvons que l'énergie de gap de t-Se est de 1.85 eV [4-6] et celui de t-Te est de 0.35 eV [7-8].

1.2.2 Configuration électronique

Les chalcogènes ont une structure électronique de valence de type $ns^2 np^4$ ou $(n-1) d^{10} ns^2 np^4$, ils possèdent six électrons sur la couche de valence; c'est pour cela qu'ils ont une forte tendance à capter deux électrons ou à former deux liaisons covalentes pour acquérir une couche saturée et respecter la règle de l'octet.

La configuration électronique et le numéro atomique des atomes étudiés dans ce travail sont illustrés dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Configuration électronique et nombre atomique des éléments de notre étude.

<i>Elément</i>	<i>Nombre atomique Z</i>	<i>Configuration électronique</i>
<i>Sélénium (Se)</i>	34	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$
<i>Tellure (Te)</i>	52	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$

Deux électrons de l'orbital p contribuent à la liaison (liante) pour construire la structure de la chaîne hélicoïdale, les deux électrons restants de l'orbital p sont des électrons non liantes; comme nous allons discuter dans le paragraphe suivant de ce chapitre. D'une manière qualitative, Se est plus électronégatif que Te.

1.2.3 Configuration des liaisons dans le t-Se

Comme il est décrit au-dessus, la configuration électronique d'atome Se est $4s^2 4p^4$. Dans l'état condensé, la nature des liaisons est déterminée par le degré d'hybridation des orbitales s et p. Pour Se l'hybridation est assez forte, parce que les niveaux s et p sont relativement proches. En conséquence, chaque atome forme deux orbitales hybrides liantes (à partir de deux électrons de l'orbital p) avec un électron sur chacun, les quatre électrons restants occupant des orbitales non liants (à partir de deux électrons de l'orbital s et deux électrons restants de l'orbital p).

La combinaison des orbitales liants des atomes de t-Se produit un système linéaire de liaisons, chaque atome étant lié par une liaison covalente à chacun de ses deux voisins; qui forme la chaîne hélicoïdale (voir la figure I.1). Les orbitaux non liants participent à des liaisons faibles du type Van der Waals.

Au premier ordre les plus proches voisins, ce système de liaisons est défini par deux paramètres; la longueur d'une liaison covalente $d_1 = 2,37 \text{ \AA}$ et l'angle de deux liaisons consécutives est l'angle de valence $\Theta = 103,1^\circ$. En plus, les troisièmes voisins de la même chaîne sont à une distance $d_3 = 3,69 \text{ \AA}$ [9].

Concernant maintenant les distances entre les chaînes dans le cristal, les seconds voisins, qui sont situés entre des chaînes distinctes à une distance $d_2 = 3,44 \text{ \AA}$ [9], où les liaisons correspondantes sont du type Van der Waals. Ce type de liaisons sont affaiblies, mais subsistent en grande partie; elles assurent la corrélation des chaînes hélicoïdales (voir la figure I.1a).

Plus important encore, il y a, en plus des caractéristiques dans la chaîne hélicoïdale mentionnées en haut, l'angle diédral $\phi = 100,6^\circ$ [9] comme le montre la figure I.1b. Pour une chaîne hélicoïdale tous les angles ϕ sont égaux et voisins de Θ , car la chaîne se répète tous les 3 atomes.

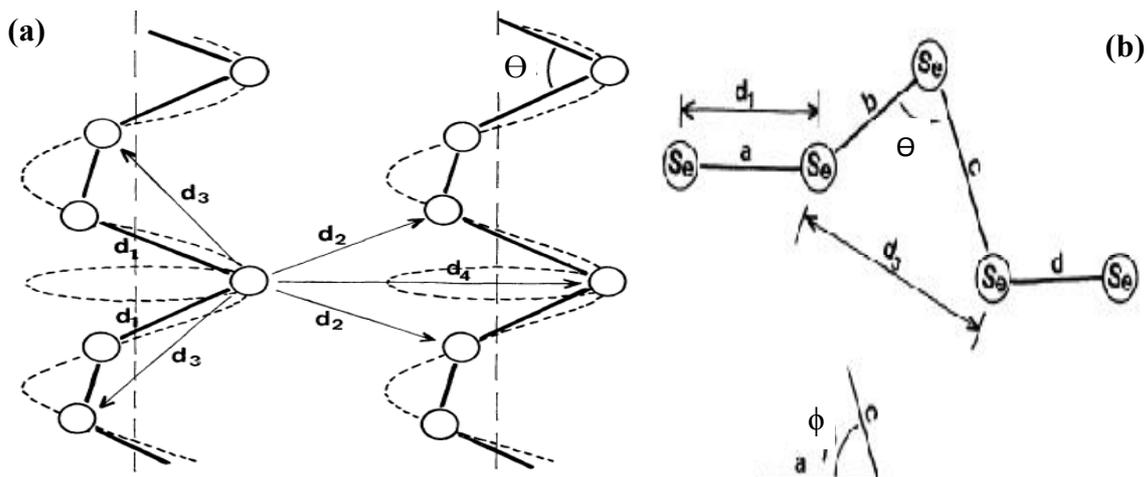


Figure I.1 : Structure des chaînes hélicoïdales et leurs caractéristiques (a) l'angle diédral dans un chaîne hélicoïdale (b) dans le t-Se [9].

I.3 Première zone de Brillouin

Pour calculer la structure de bande électronique, l'équation de **Kohn-Sham** doit être résolue pour différents points k le long de différentes lignes dans la zone de **Brillouin**.

La zone de **Brillouin** est la maille de **Weigner-Seitz** dans le réseau réciproque, qui est le plus petit volume. Pour une structure de symétrie hexagonale, la première zone de **Brillouin** à la forme d'une maille hexagonale; qui est illustrée à la figure I.2.

D'après cette figure, cet espace est caractérisé par des points et des directions, ils sont nommés les points et les directions de haute symétrie. Les points de haute symétrie jouent un rôle majeur dans la théorie de structure de bande [10].

Les points de haute symétrie sont :

Γ : se situe au centre de la première zone de **Brillouin** avec les coordonnées $k_{\Gamma} = (0, 0, 0)$.

M : se trouve au centre de la face rectangulaire dont les coordonnées sont $(0, 1/2, 0)$.

A : est le milieu de la face hexagonale de coordonnées $(0, 0, 1/2)$.

K : représente le milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires de coordonnées $(1/3, 1/3, 0)$.

L : se trouve sur le milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire de coordonnées $(0, 1/2, 1/2)$.

H : représente le sommet de coordonnées $(1/3, 1/3, 1/2)$.

Les directions de haute symétrie sont : $\Lambda \equiv (\Gamma K)$, $\Delta \equiv (\Gamma A)$ et $\Sigma \equiv (\Gamma M)$.

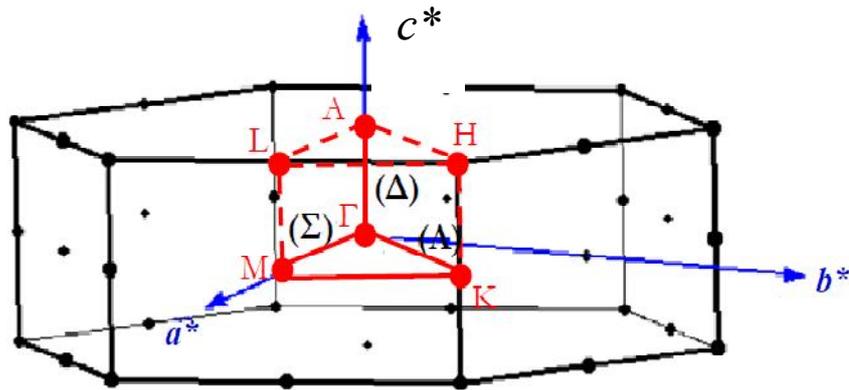


Figure I.2 : Zone de **Brillouin** de la structure hexagonale.

Avec :

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{c} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

I.4 Les propriétés de l'alliage SeTe

Au cours des dernières années, il y a beaucoup d'intérêt dans l'étude des verres de chalcogénure du point de vue de la physique fondamentale ainsi que de la technologie des dispositifs.

Les verres de chalcogénure à base de Se sont caractérisées par une grande transparence dans les régions IR lointaines, ainsi que, de fortes propriétés non linéaires [11]. De plus, ces verres ont également l'avantage d'une faible conductivité thermique, d'un bas point de fusion et d'une stabilité exceptionnelle permettant la formation de verres dopés ou pas avec divers autres éléments [12, 13].

Bien que, les verres de chalcogénure à base de Se aient d'énormes applications dans divers domaines, l'instabilité thermique conduisant à la cristallisation est l'un des inconvénients de ces alliages.

D'autre part, Te fournit des propriétés qui sont, de nos jours, indispensables et nécessaires aux technologies basés sur les verres de chalcogénures [14]. Ces propriétés comprennent principalement la transmittance dans la région IR lointaine qui est utilisé dans les fibres optiques et les optiques IR [15, 16] et la cristallisation ultra-rapide qui est utilisée dans les dispositifs de stockage des données optiques à changement de phase [17-20].

En revanche, l'alliage binaire SeTe est caractérisé par une température de cristallisation supérieure, une stabilité thermique supérieure et une sensibilité électrique supérieure à celle du Se vitreux [21]. De plus, on peut conclure à partir des discussions de la littérature que l'alliage binaire $Se_{1-x}Te_x$ est plus stable et plus conducteur que le Se, est caractérisé par un gap optique fonction de la concentration de Te. Le choix de ces alliages est suscité à partir de leurs avantages et leurs propriétés uniques.

Comme deuxième étape dans ce thème, nous allons choisir l'alliage binaire t- $Se_{1-x}Te_x$ et ceci en dopant t-Se avec des petites concentrations de Te où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

1.5 Définition d'un alliage

L'intérêt de l'étude des semi-conducteurs est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser de nouveaux alliages où le terme alliage signifie la combinaison d'un élément avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Parce que l'alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physique afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment, en micro-électroniques et optoélectroniques....

Dans ce but, les techniques modernes développées telle que la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires (suivant le nombre des

éléments). Le $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, thème de cette étude; qui est constitué de deux éléments A et B sur la forme AB.

I.6 Les applications des chalcogénures à base de Se-Te

Les verres de chalcogénure ont des applications diversifiées dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique tels que la l'imagerie numérique par rayon X, les dispositifs de commutation optique, les télécommunications infrarouges [22-27] et les mémoires à changement de phase (PCM) [28].

En particulier, les alliages binaires Se amorphes avec Te ont été largement étudiés en raison de leur grande capacité de stockage, de leur facilité d'accès rapide aux informations et des applications électro-photographiques tels que les photorécepteurs dans la photocopie et de l'impression laser [29-30] en raison de leur excellente sensibilité d'écriture laser. Les deux états des phases amorphes et cristallines sont considérés comme les données de stockage binaires à deux bits et pourraient être détectés optiquement.

Les alliages de chalcogénure à base de Se-Te sont utilisés commercialement dans les dispositifs de mémoire optique tels que les disques numériques polyvalents réinscriptibles (DVD) et ils sont supposés être des principaux candidats pour les mémoires électroniques non volatiles de la prochaine génération. Les informations contenues dans ces matériaux sont stockées sous forme de contraste de propriété (réflectivité dans la mémoire optique et résistance dans la mémoire électronique) entre la phase cristalline et la phase amorphe [31].

Références

- [1] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, (eds) Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology), vol 41C. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [2] V. S. Minaev, S. P. Timoshenkov, V. V. Kalugin. *J. Optoelectron. Adv. Mat.* Vol. 7, No. 4, (2005).
- [3] H. E. Swanson, N. T. Gilfrich, G. M. Ugrinic. National Bureau of Standards Circular 539, Vol.5, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1955, p 54.
- [4] R. Fischer. *Phys. Rev. B*, 5, 3087 (1972).
- [5] B. Moreth. *Phys. Rev. Lett.* 42, 264 (1979).
- [6] M. Takumi, Y. Tsujioka, N. Hirai, K. Yamamoto, K. Nagata. *J. Phys.: Conf. Ser.* 215, 012049 (2010).
- [7] E. Grison, *J. Chem. Phys.* 19 (9), 1109–1113 (1951).
- [8] A. K. Bhatnagar, K. Reddy, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 34 (7), 480–491 (1996).
- [9] G. Tourand, *Journal de Physique*, 34 (10), pp.937-942 (1973).
- [10] J. M. Drolot, J. P. Bailon, J. Masounave, des matériaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [11] S. Cui, R. Chahal, C. Boussard-Pledel, V. Nazabal, J. L. Doualan, J. Troles, J. Lucas, *B. Bureau, Molecules* 18, 5373–5388 (2013).
- [12] Y. Sung-Min, L. Nam-Yeal, R. Sang-Ouk, C. Kyu-Jeong, Y. S. Park, L. Seung-Yun, Y. Byoung-Gon, K. Myung-Jin, C. Se-Young, M. Wuttig, *IEEE Electron Device Lett.* 27 445–447 (2006).
- [13] Y. Lu, S. Song, X. Shen, L. Wu, Z. Song, B. Liu, S. Dai, Q. Nie, *ECS Solid State Lett.* 2 (10), 94–96 (2013).
- [14] R. Svoboda, M. Kincl, J. Malek, *J Alloys Compd.* 644, 40–46 (2015).
- [15] A. Zakery, S. R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* 330, 1–12 (2003).
- [16] A. A. Wilhelm, C. Boussard-Pledel, Q. Coulombier, J. Lucas, B. Bureau, P. Lucas, *Adv. Mater.* 19, 3796–3800 (2007).
- [17] S. Raoux, W. Welnic, D. Ielmini, *Chem. Rev.* 110, 240–267 (2010).
- [18] M. Wuttig, C. Steimer, *Appl. Phys. A* 87, 411–417 (2007).
- [19] M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* 6, 824–832 (2007).

- [20] W. Welnic, J. A. Kalb, D. Wamwangi, *J. Mater. Res.* 22, 2368–2375 (2007).
- [21] A. E. Bekheet, M. A. Afifi, N. A. Hegab, L. A. Wahab, H. A. Shehata, *J. Phys. Condens. Matter* 19, 496218 (9pp), (2007).
- [22] H. Ghamlouche, S. T. Mahmoud, N. Qamhieh, *J. Phys. D Appl. Phys.* 41, 215303 (5pp), (2008).
- [23] M. M. A. Imran, *Physica B* 406, 4289-4295 (2011).
- [24] A. A. El-Sebaili, S. A. Khan, F. M. Al-Marzouki, A. S. Faidah, A. A. Al-Ghamdi, *J. Lumin.* 132, 2082-2087 (2012).
- [25] I. S. Yahia, N. A. Hegab, A. M. Shakra, A. M. AL-Ribaty, *Physica B* 407, 2476-2485 (2012).
- [26] D. Adler, M. S. Shur, M. Silver, S. R. Ovshinsky, *J. Appl. Phys.* 51, 3289-3309 (1980).
- [27] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1450-1453 (1968).
- [28] M. Popescu, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 7, 2189-2210 (2005).
- [29] S. O. Kasap, T. Wagner, V. Aiyah, O. Krylouk, A. Bekirov, L. Tichy, *J. Mater. Sci.* 34, 3779–3787 (1999).
- [30] A. Kumar, M. Lal, K. Sharma, S. K. Tripathi, N. Goyal, *Chalcogenide Lett.* 9 (6), 275–285 (2012).
- [31] F. A. Al-Agel, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 18, 36–41 (2014).

Chapitre II

Méthode ab-initio :

*Théorie de la fonctionnelle de la
densité DFT et méthode des ondes planes
augmentées FP-LAPW*

II.1 Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. D'un point de vue microscopique, le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de **Schrödinger** décrivant un système cristallin périodique, est constitué d'une collection des particules (noyaux plus électrons) fortement interagissant, en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de **Schrödinger** qui s'écrit sous la forme :

$$H\psi = E\psi \quad (II - 1)$$

Où : H : est l'Hamiltonien du système.

Ψ : la fonction d'onde du système.

E : l'énergie totale du système.

L'hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) est donné par la relation suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (II - 2)$$

Soit :

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{ee} = -\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

Où i et j sont des indices pour les électrons, A et B pour les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau-électron, électron-électron et noyau-noyau. La résolution exacte de l'équation de **Schrödinger** (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénites. Effectivement lorsque le nombre des électrons augmente, les difficultés du calcul augmenteraient aussi.

Donc l'équation (II-1) constitue un problème à N corps. La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu des capacités de calcul limitées. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés.

II.2 Approximations fondamentales

II.2.1 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation de **Born** et **Oppenheimer** [2] permet de simplifier l'équation de **Schrödinger**. Cette approximation consiste de façon générale à dissocier le mouvement du noyau de celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons, car les noyaux sont bien plus lourds que les électrons ; ce qui va nous permettre de fixer les positions des noyaux. En plus, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante externe aux nuages électroniques.

L'hamiltonien du système devient :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (II - 3)$$

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est appelée également approximation adiabatique. Le terme « adiabatique » se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques; par conséquent les deux sous-ensembles « électrons » et « noyaux » n'échangent pas d'énergie dans le cadre de cette approximation. Ainsi, le problème de n électrons devient plus simple, mais reste encore impossible à résoudre à cause de la présence des interactions entre les électrons. Il faut faire appel à d'autres approximations.

II.2.2 Approximation des électrons indépendants

L'une des premières tentatives pour résoudre l'équation de **Schrödinger** est proposée par **Hartree** [3]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (II - 4)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons indépendants ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée puisqu'elle néglige les corrélations.
- les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de **Pauli**.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger, **Fock** [4] a proposé le principe d'exclusion de **Pauli**, donc, la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater** composé de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \Psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (II - 5)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

On résout l'équation de **Schrödinger** en insérant $\Psi(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de **Slater** et l'hamiltonien H des quatre termes d'énergie; ainsi nous aurons :

$$(T_e + V_{ext} + V_H + V_x)\Psi_i(\vec{r}) = E\Psi_i(\vec{r}) \quad (II - 6)$$

Où V_{ext} est le potentiel externe, V_H est le potentiel d'**Hartree** et V_x est le potentiel d'échange.

La différence entre la méthode de **Hartree** et celle de **Hartree-Fock** réside dans ce terme d'échange. Donc, l'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de **Hartree** et d'échange) :

$$E = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_x \quad (II - 7)$$

La différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie **Hartree-Fock** dans une base complète est appelés énergie de corrélation. Ce dernier terme qui apparait dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux.

Les méthodes précédentes sont utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides elles sont inexploitables. Cependant, il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Ils existent des techniques ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**Density Functional Theory, DFT**) qui utilisent comme variable la densité électronique ρ au lieu de la fonction d'onde. Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [5] et *Fermi* [6] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système quelconque comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$. Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par *Dirac* [7] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. Mais, la DFT a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg* et *Kohn* [8].

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Sont deux théorèmes et sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

Théorème 1: La densité électronique $\rho(r)$ détermine le potentiel extérieur V_{ext} . Quand on connaît la densité, on connaît le potentiel extérieur. En conséquence, l'énergie totale du système en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ telle que :

$$E = E[\rho(r)] \quad (II - 8)$$

Théorème 2: La valeur minimale de la fonctionnelle d'énergie totale est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de cette densité.

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (II - 9)$$

Où ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext} d\vec{r} \quad (II - 10)$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules, tandis que $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle de la densité de *Hohenberg* et *Kohn* pour n'importe quel système à plusieurs électrons qui regroupe deux termes (l'énergie cinétique des électrons T_e et le potentiel d'interaction électron-électron V_{ee}) et qui sont aussi des fonctionnelles de la densité

qui sont inconnues. Donc, la connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel externe donné. La question qui se pose est comment déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$.

II.3.2 Approche de Kohn-Sham

La fonctionnelle universelle de **Hohenberg-Kohn** n'est pas définie analytiquement, de plus, on ne sait pas comment agir sur $\rho(r)$ pour minimiser l'énergie. Ces deux considérations ont été prises par **Kohn** et **Sham** [9]. Ils ont eu l'idée en 1965 de considérer un système fictif de n électrons indépendants dont l'état fondamental et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. Ils ont proposé ainsi un *ansatz* qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés impossible à résoudre analytiquement par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe effectif comme le montre la figure II.1 suivante.

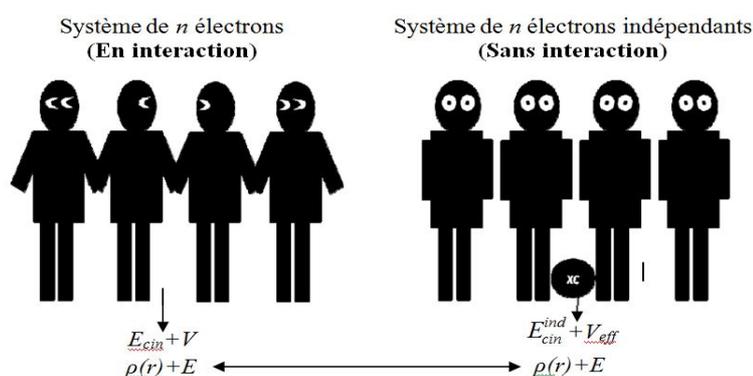


Figure II.1 : Schéma de comparaison entre un système réel et l'approche de **Kohn-Sham** [10].

Pour le système fictif les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** s'appliquent également.

La fonctionnelle de l'énergie totale pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (II - 11)$$

Où $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de **Hartree** (l'interaction de coulomb entre les électrons), $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux et $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation (qui regroupe tous les termes

complicés et difficiles à évaluer dans une fonctionnelle d'échange-corrélation), cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (II - 12)$$

Le potentiel $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépend de la densité électronique qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité. Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle self consistent field (ou méthode du champ auto consistant) en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus comme le montre la figure II.2.

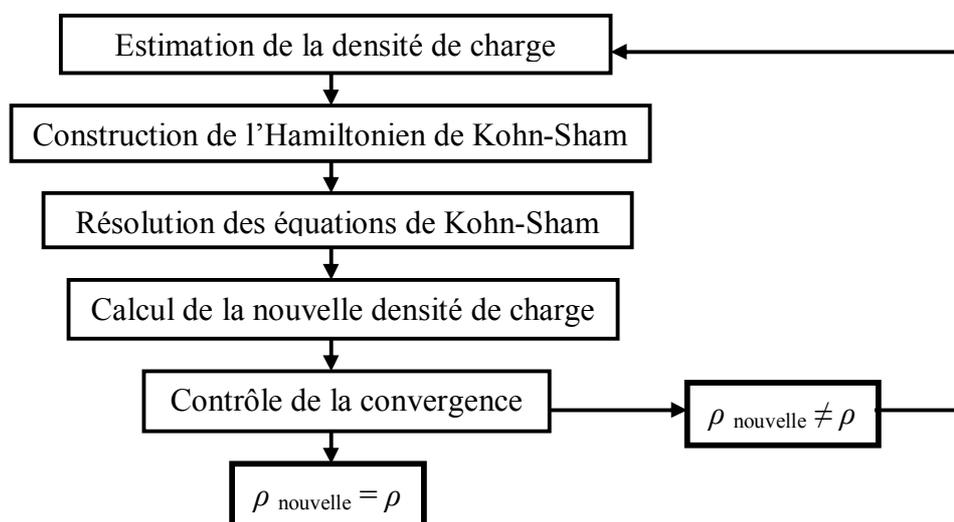


Figure II.2 : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destinée à résoudre les équations de *Kohn-Sham*.

À ce stade du développement, seule la valeur minimale de la fonctionnelle de *Kohn-Sham* de l'énergie totale a un réel sens physique, mais la seule ambiguïté dans l'approche de *Kohn-Sham* est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de *Kohn-Sham* difficile, puisque le potentiel d'échange-corrélation n'est pas connu. C'est en fait l'approximation de ce terme qui est à la fois la plus pratique et la plus critique.

II.3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme il a été signalé précédemment, la principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Néanmoins, cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local ou proche local de la densité, qui peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, r) d^3 r \quad (II - 13)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho, r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r .

Ces approximations (l'approximation de la densité locale, l'approximation du gradient généralisé et l'approximation GW ...) ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons, aussi, introduire la correction de **Becke** et **Johnson** modifié, que nous avons utilisé dans ce calcul pour évaluer ce terme.

II.3.3.a Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de son gradient $|\nabla_\rho|$ (sa dérivée première en un point donné). La notion de cette approximation réside dans le choix des fonctions permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale [11]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla_{\rho(\vec{r})}|, \dots] d^3 r \equiv \\ &\int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) F_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla_\rho|, \dots] d^3 r \end{aligned} \quad (II - 14)$$

Où $\varepsilon_x^{\text{hom}}$ est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité $\rho(r)$ et F_{xc} est le facteur d'amélioration.

Il existe de nombreuses formes de F_{xc} , parmi elles, celles de **Perdew et al.** (1991) [12], **Perdew et al.** (1996) [13], **Wu-Cohen** (WC) [14] et **Engel Vosko** (EV) [15]. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par **Becke** (B88) [16], **Perdew et Wang** [17] et **Perdew-Burke-Ernzerhof** [18].

Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de **Perdew-Burke-Ernzerhof**, elle est simple et précise.

II.3.3.a.1 Approximation PBE-GGA

Comme un exemple de fonctionnelle d'échange-corrélation GGA, l'expression de la fonctionnelle proposée par **Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)** [18] celui utilisée dans la présente thèse. **Perdew-Burke-Ernzerhof** [18] ont présente une version améliorée de la GGA. Elle est caractérisée par la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre qui sont inclus dans son facteur d'amélioration. La forme de ce facteur correspondante à l'énergie d'échange choisie par **Perdew-Burke-Ernzerhof** [18] est:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (II - 15)$$

Avec $\kappa = 0.804$, $\mu = \beta (\pi^2/3) = 0.21951$ et $\beta = 0.066725$ sont des paramètres liés à l'expansion du gradient du second ordre.

La version de **Perdew-Burke-Ernzerhof** a apporté une amélioration pour les paramètres de réseau et module de compressibilité des solides et elle a des caractéristiques intéressantes, principalement parce que c'est une approximation GGA.

Bien que l'approximation GGA et ses différentes versions aient largement montre leur efficacité (liaisons moléculaires, magnétisme dans les métaux, cohésion, propriétés électroniques des surfaces des métaux et des semi-conducteurs, ...), elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours a déterminer les largeurs des bandes interdites. La sous-estimation du gap qui peut atteindre 50% par rapport aux datas expérimentaux [19-21]. Récemment, **Tran** et **Blaha** ont proposé une alternatif pour améliorer le calcul du gap dans l'approximation mBJ que nous présentons dans ce qui suit.

II.3.3.b Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par **Becke** et **Johnson** [22], a été publiée par **Tran** et **Blaha** [23]. Il s'agit du potentiel de **Becke** et **Johnson** modifié (**modified Becke Johnson** Potentiel, mBJ) dit aussi le potentiel TB : **Tran-Blaha**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport au mode du calcul le plus souvent utilisé tel que GGA [17].

Le potentiel mBJ propose par **Tran** et **Blaha** [23] à la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (II - 16)$$

Où : $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité des électrons, $t_{\sigma}(\mathbf{r})$ la densité de l'énergie cinétique et $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ le potentiel de **Becke-Roussel** (BR) [24] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange.

Dans cette équation, c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r')}{\rho(r')}$ [23] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (II - 17)$$

Où : 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 de la maille unitaire.

Notons que si on prend $c = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de **Becke et Johnson** [23].

Comme il est décrit au-dessus, la DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de traiter la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'ondes prises comme base. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'ondes pour la résolution des équations de **Khon-Sham**, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Il existe de nombreuses méthodes citées, parmi elles on trouve :

- Les méthodes basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO) [25] permettent de traiter les métaux de transition.
- Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [26, 27] sont applicables aux bandes de conduction de caractère s-p des métaux simples.
- La méthode des ondes sphériques (ASW) [28] et la méthode d'orbitale muffin-tin linéaire (LMTO) [29, 30], qui ont été également appliqué pour décrire les propriétés électroniques des solides.
- Les méthodes linéarisées mises au point par **Andersen** [30]: ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO), il est important de noter que le choix de cette méthode se fait dans le but d'augmenter à la fois la vitesse de calcul et la précision numérique sur les résultats obtenus et aussi permet de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Le code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette thèse est le code WIEN2k [31] que nous allons présenter ultérieurement, qui utilise la méthode des

Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales à Potentiel Total (**F**ull-**P**otential **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**ave + **L**ocal **O**rbitals, FP-L/APW+lo), dédiée aux cristaux infinis et périodiques. Pour plus de clarté, dans la section suivante on donne un petit aperçu sur cette méthode, tout en soulignant les successives améliorations abordées dans cette méthode.

II.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales à Potentiel Total (FP-L/APW+lo)

II.4.1 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

La première alternative est la base des ondes planes augmentées (**A**ugmented **P**lane **W**ave, APW) introduite par *Slater* [32] en 1937 comme des fonctions de base, comme le montre la figure II.3, la cellule primitive est divisée en deux types de régions.

- Une région interne des sphères atomiques S (sphère Muffin Tin) de rayon R_{MT} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire ils varient fortement. Dans cette région, le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de *Schrödinger* ».
- La région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle I [33], où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

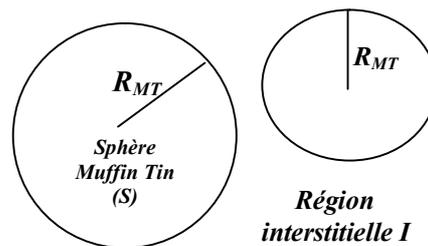


Figure II.3 : Partition de l'espace selon la méthode APW.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes ψ_I et ψ_S comme suit :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \psi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{MT} \\ \psi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \dots r > R_{MT} \end{cases} \quad (II-18)$$

Soit : A_{lm} sont des coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , Ω est le volume de la sphère muffin tin, C_G est un coefficient du développement en ondes planes, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque, \vec{K} est le vecteur d'onde dans la première zone de **Brillouin** irréductible et \vec{r} est la position à l'intérieur des sphères S.

$u_l(r, E_l)$ est la solution radiale qui satisfait l'équation de **Schrödinger** pour l'énergie de linéarisation E_l , qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \quad (II-19)$$

Où : $V(r)$ représente le potentiel muffin tin.

La convergence de cet ensemble de base est contrôlée par le paramètre de coupure $R_{MT} K_{max} = 5 - 9$, d'où R_{MT} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde K .

Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(\vec{r})$ à la surface de la sphère muffin tin, les coefficients A_{lm} donnés dans l'équation (II-18) doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles I.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|K + G| R_{MT}) Y_{lm}(K + G) \quad (II-20)$$

L'origine est prise au centre de la sphère.

Les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l , ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées APW.

Malheureusement, la méthode des ondes planes augmentées présente quelques difficultés de calcul, puisque, les coefficients A_{lm} donnés dans l'équation (II-20) contiennent le terme $u_l(R_{MT})$ au dénominateur. En effet, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquels le terme $u_l(R_{MT})$ s'annule à la limite de la sphère muffin tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Plusieurs modifications ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles proposées par **Koelling** [34] et par **Andersen** [30] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

II.4.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (Linearized Augmented Plane Wave, LAPW) [35, 36] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de **Slater** (1937-1964) [37, 38]. Dans cette méthode, un $u_l(r, E_l)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de **Taylor** est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l(r, \varepsilon_n^k) = u_l(r, E_0) + (E_0 - \varepsilon_n^k) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l = E_0}}_{\dot{u}_l(r, E_0)} + O(E_0 - \varepsilon_n^k) \quad (II - 21)$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement de cette équation dans l'équation (II-18 pour $r < R_{MT}$) pour l'énergie E_0 fixe, on obtient la définition de la méthode LAPW dans laquelle les fonctions de base à l'intérieur de la sphère muffin tin sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r, E_0)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r, E_0)$:

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \psi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_{MT} \\ \psi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} \dots r > R_{MT} \end{cases} \quad (II - 22)$$

Où : $B_{lm} = A_{lm}(E_0 - \varepsilon_n^k)$ sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie.

Afin de déterminer A_{lm} et B_{lm} , il est impératif que la continuité soit assurée à la surface des sphères muffin tin (égalité en valeur et en dérivée). Ceci s'obtient en utilisant, en plus, une expression similaire à l'équation (II-19) pour les fonctions dérivées \dot{u}_l .

L'expression générale de cette dernière est obtenue en généralisant à l'ensemble des énergies E_l de chaque atome au lieu d'une seule valeur fixe E_0 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = r u_l(r, E_l) \quad (II - 23)$$

La définition finale de la méthode LAPW sera donc :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \psi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) \dots r \langle R_{MT} \\ \psi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \dots r \rangle R_{MT} \end{cases} \quad (II - 24)$$

Où les E_l sont fixées. Ceci permet la détermination des moments angulaires de coupure l_{max} et celui des ondes planes utilisées G_{max} .

Dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées dans la méthode APW.

II.4.3 Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions $u_l(r, E_l)$, $\dot{u}_l(r, E_l)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, elles sont strictement confinées dans la sphère muffin tin. Malheureusement, cette condition n'est pas satisfaite, sauf, dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre l ; et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode LAPW exige un choix délicat de E_l , dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

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

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

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [32]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes et ceci n'est pas toujours possible; il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. C'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [39, 32] et les métaux de transition [40, 41], c'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

En notant que l'appellation des états de semi-cœur puisqu'ils sont des états participent faiblement à la liaison à cause des hybridations électroniques.

Comme nous avons mentionné précédemment, que le développement de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres, pour résoudre ce problème, une nouvelle méthode a été proposée par **Singh** [39] que nous allons discuter dans le titre suivant.

II.4.4 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales (LAPW+LO)

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales (Local Orbital : LO, elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin tin à laquelle elle se rapporte) consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres d'énergies, en utilisant une troisième catégorie de fonction de base. Le principe de cette méthode est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. **Singh** [39] a donné ces orbitales sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \psi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm}u_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}u_l(r, E_{l,2})] Y_{lm}(\vec{r}) \dots r \langle R_{MT} \\ \psi_l(\vec{r}) = 0 \dots r \rangle R_{MT} \end{cases} \quad (II - 25)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence et le gain en précision qu'offrent les orbitales locales justifie amplement la faible augmentation du temps de calcul.

II.4.5 Méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (APW+LO)

Comme nous avons mentionné plus haut que le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de ce fait, les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Une approche alternative a été proposée par *Sjostedt et al.* [42] appelée méthode des ondes planes augmentées + orbitales locales (Augmented Plane Wave + Local Orbitals, APW+LO). Elle est basée sur le concept des orbitales locales qui a été introduit pour la première fois dans la méthode LAPW par *Singh* [39]. Le but était de spécifier quel état électronique serait calculé. En effet, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin tin. La gestion de tous ces divers états est faite donc par les orbitales locales.

Dans cette méthode, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+LO combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+LO est définie par l'association de deux types des fonctions :

- ✓ Des fonctions APW données par l'équation (II-18) avec un ensemble d'énergies fixées E_l pour chaque atome et qui seront augmentées par :
- ✓ Des orbitales locales (LO) sont évaluées à une énergie fixe comme ceux de l'APW, cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW+LO.

Elles sont définies comme suit :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \psi_s(\vec{r}) = [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)]Y_m(\vec{r}) \dots r < R_{MT} \\ \psi_l(\vec{r}) = 0 \dots r > R_{MT} \end{cases} \quad (II-26)$$

Dans cette méthode, l'augmentation est similaire à celle du schéma de l'APW, mais chaque fonction d'onde radiale $u_l(r, E_l)$ est calculée à une énergie de linéarisation donnée E_l .

Les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère muffin tin (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas. Il a été montré que ce nouveau schéma peut atteindre la même exactitude que LAPW, mais converge plus rapidement en terme de nombre d'ondes planes [43].

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l , en général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition et les états f), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+LO et le reste avec une base LAPW. Une telle base consiste en un choix recommandé dans WIEN2k [44] est justifié dans le paragraphe suivant.

II.4.6 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**F**ull **P**otential **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**aves, FP-LAPW), la base LAPW donnée par l'équation (II-22) et la base APW+LO donnée par l'équation (II-18) et (II-26) sont impliquées et utilisées en fonction de la nature des états électroniques du système étudiés. Dans cette méthode, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. En effet, le potentiel décrivant les interactions entre noyaux et électrons peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère muffin tin. Il est développé en harmoniques (dans chaque atome sphérique muffin tin) et en séries de *Fourier* (dans les régions interstitielles). Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin tin et le développe sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} U_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) \dots r \langle R_{MT} \\ \sum_K U_K e^{iK\vec{r}} \dots r \rangle R_{MT} \end{cases} \quad (II - 27)$$

Le potentiel a alors une dépendance angulaire à l'intérieur par l'intervention d'harmoniques sphériques. L'introduction d'un potentiel de ce type donne à la méthode FP-LAPW la caractéristique « full potentiel » car elle prend en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace.

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

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \dots r \langle R_{MT} \\ \sum_K \rho_K e^{iK\vec{r}} \dots r \rangle R_{MT} \end{cases} \quad (II - 28)$$

Comme il a été mentionné plus haut, que la méthode FP-L/APW+lo est implémentée dans le code WIEN2k sous forme de programmes. Dans la section suivante, on donne un petit aperçu sur ce code.

II.5 Code WIEN2k

Historiquement, WIEN2k a été développé par *Blaha*, *Schwartz* et leurs collaborateurs [45] de l'institut de chimie des matériaux d'université technique de vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97 et WIEN2k. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [46, 47], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [48], les oxydes non ferromagnétiques [49] et même les molécules [50].

Le code WIEN2k [51] consiste en différents programmes indépendants, qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

Dans cette section seront présentés l'architecture et les différents programmes nécessaires qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec ce code :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self-Consistent Field) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère les différents potentiels (comme somme du potentiel de coulomb et potentiel d'échange-corrélation) à partir de la densité électronique.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence des vecteurs propres et l'énergie du niveau de *Fermi*.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie et vérifier le critère de convergence.

Donc la succession de ces programmes (LAPW0, LAPW1, LAPW2, LCORE et MIXER) constitue une itération (cycle). Chaque itération se termine par le programme MIXER. Nous notons aussi que le temps de calcul dépend au nombre des cycles.

Références

- [1] F. Bassani, G. P. Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (Pergamon Press, 1975).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.*, 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] L. H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [7] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26: 376-385 (1930).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 864 (1964).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, pp A1133–A1138 (1965).
- [10] J. G. Lee, *Computational Materials Science*, (CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-4398-3616-3 2012).
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, *Int. J. Quant. Chem.*, 57: 309-319 (1996).
- [12] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 43, 6671 (1992).
- [13] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [14] Z. Wu, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, J. A. Kobljar, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671 (1992).
- [16] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38:3098-3100 (1988).
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45: 13244-13249 (1992).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865-3868 (1996).
- [19] M. T. Yin, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, 5668 (1982).
- [20] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42, 662 (1979).
- [21] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 123, 174101 (2005).
- [22] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [23] F. Tran, P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102, 226401 (2009).
- [24] A. D. Becke, M. R. Rousel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [25] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555 (1928).
- [26] J. C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [27] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [28] A. R. Williams, J. Kubler, C. D. Gelatt, *J. Phys. Rev. B* 191, 6094 (1979).

-
- [29] H. L. Skriver : The LMTO Method .Springer 1984 Victor Antonov, Bruce Harmon. Alexander Yaresko Electronic structure and Magnetooptical properties of solids. Kluwer academic Publishers.
- [30] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G. D. Kvasnicka, J. Luitz, 2001 WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria) ISBN.
- [32] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [33] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW methods: a step-by-step introduction, (K.U. Leuven, Belgium, 2002), ISBN 90-807215-1-4.
- [34] D. D. Koelling, G. O. Arbman, J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [35] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [36] G. Kresse, J. Hafner, R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter **4**, 7451 (1992).
- [37] O. H. Nielsen, R. M. Martin, Phys. Rev. Lett **50**, 697 (1983).
- [38] W. C. Topp, J. J. Hopfield, Phys. Rev. B **7**, 1295 (1974).
- [39] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [40] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [41] D. J. Singh, H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [42] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [43] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134 (2001).
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [45] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [46] P. Blaha, K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [47] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [48] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [49] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [50] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [51] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgel, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Comme première étape dans ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des principales propriétés telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques du Sélénium trigonal (t-Se) et celui contenant un défaut (t-Se(D)) comme c'est détaillé en bas. Par la suite et comme deuxième étape, nous passerons à l'étude des mêmes propriétés des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ pour les concentrations faibles ($x = 0.03, 0.04$ et 0.08) et leurs systèmes contenant un défaut ' $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ '.

Comme il a été expliqué dans le premier chapitre, la phase trigonal est formée de chaînes hélicoïdales parallèles. Nous avons introduit le défaut par un changement du signe d'un seul angle diédral à partir des atomes sélectionnés dans la chaîne hélicoïdale de sorte que les angles dièdres dans la même chaîne hélicoïdale sont dans des directions opposées. Avant d'entamer l'interprétation de nos résultats, il faut noter que le défaut diédral ne change pas les paramètres du réseau et de la symétrie; cependant les positions des atomes changent.

III.2 Les super cellules

Pour obtenir une chaîne hélicoïdale contenant plus d'un angle diédral, il est nécessaire de créer une grande structure de composé t-Se. Pour cela, nous utilisons des super cellules. Nous avons utilisé la cellule primitive t-Se pour construire une super cellule $2 \times 2 \times 2$ pour obtenir une chaîne hélicoïdale demandée, cette super cellule contenant 24 atomes et a une structure cristalline hexagonale.

III.3 Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons utilisé une méthode ab-initio qui est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [1]. Cette méthode de premier principe est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2] et implémentée dans le code WIEN2k [3]. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé développée par *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE-GGA) [4]. Etant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques et optiques en plus de l'approximation PBE-GGA [4] l'approximation mBJ développée par *Tran et Blaha* [5] qui prend en charge une meilleure estimations des états excités à savoir la bande de conduction.

Comme nous l'avons discuté largement dans le deuxième chapitre, dans la méthode FP-LAPW l'espace est divisé en deux régions; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de rayons Muffin-Tin (R_{MT}) qui est la région I et une région interstitielle qui est la région II. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieure des sphères Muffin-tin jusqu'à $l_{max} = 10$ et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{MT} \times K_{max} = 7$. Où R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin, R_{MT} a été pris égale à 2.18 pour l'atome Se. K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle. Pour l'intégration nous avons utilisé une mèche de $6 \times 6 \times 4$ points k dans la première zone de *Brillouin* pour t-Se.

Le processus de calcul itératif se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de 10^{-4} Ryd. Dans cette étude, les états Se [$3d^{10} 4s^2 4p^4$] et Te [$4d^{10} 5s^2 5p^4$] sont traités comme des états de valence et le reste sont considérés comme des états de cœur.

III.4 Résultats et discussions

III.4.1 Composé t-Se

III.4.1.1 Propriétés structurales

Avant d'entamer le calcul des propriétés physiques (électroniques, optiques, thermodynamiques et élastiques ...) dans un calcul ab-initio, il faut calculer les propriétés structurales d'un matériau à étudier à partir de l'optimisation des paramètres structuraux qui est présentée ultérieurement et utilisée. Dans la section suivante on donne un petit aperçu sur cette étape.

L'optimisation structurale a été effectuée en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres des cellules et également les positions atomiques.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique qui est l'équation de *Murnaghan* [6] donné par l'expression :

$$E(V) = E_o + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_o}{V} \right)^{B'} - V_o \right] + \frac{B}{B'} (V - V_o) \quad (III - 1)$$

E_0 , V_0 et B_0 sont respectivement l'énergie, le volume et le module de compressibilité à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de compressibilité est défini comme suit :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III - 2)$$

B' : La dérivée du module de compressibilité B_0 par rapport à la pression et à température constante est défini comme suit :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (III - 3)$$

La figure III.1 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour la super cellule $2 \times 2 \times 2$ de t-Se.

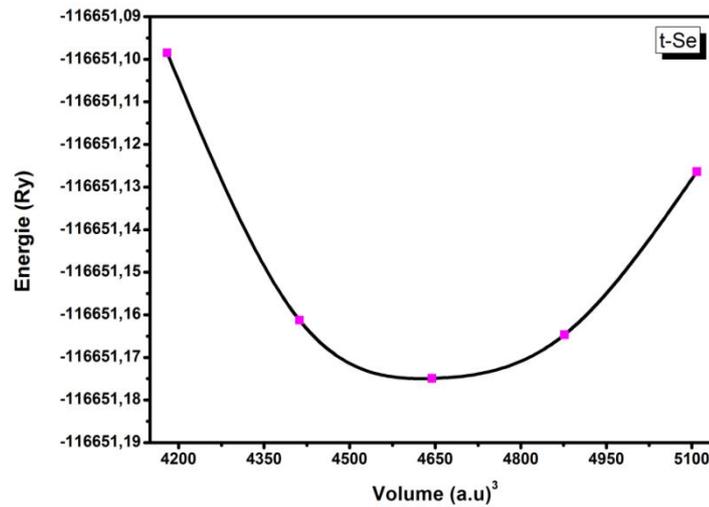


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la super cellule $2 \times 2 \times 2$.

Nous reportons au tableau III-1 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau, du module de compressibilité. Dans ce même tableau, une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et théoriques provenant de la littérature, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes y sont reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

Tableau III-1 : Paramètres du réseau (a_0 , c_0) et module de compressibilité B_0 de t-Se et de sa super cellule.

		<i>t-Se</i>			<i>Super cellule 2×2×2</i>		
		$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$
<i>Nos calculs</i>		4.426	5.071	38.92	8.837	10.17	38.94
<i>Autre calculs</i>	<i>GGA</i>	4.544 ^a	5.055 ^a	-	-	-	-
	<i>LDA</i>	3.879 ^a	5.080 ^a	-	-	-	-
	<i>Exp</i>	4.366 ^b	4.954 ^b	-	-	-	-

^aRéf.[7], ^bRéf.[8].

En comparant nos résultats des paramètres de maille calculés avec les valeurs expérimentaux [8] de t-Se, on retrouve le comportement habituel de la surestimation du paramètre du réseau avec une différence d'ordre 1.37% et 2.36% pour a et c respectivement. On déduit que les valeurs des paramètres structuraux sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

D'autre part, les valeurs des paramètres structuraux prédites par nos calculs FP-LAPW sont raisonnablement proches des valeurs prédites par d'autres calculs théoriques [7].

Après l'optimisation structurale, on donne la structure de t-Se et t-Se(D) sur les figures III.2a et III.2b respectivement.

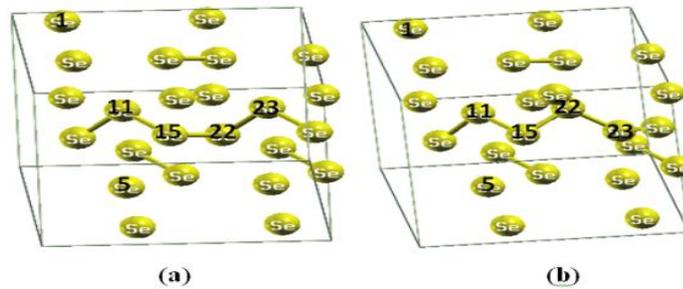


Figure III.2 : Structures cristallines de t-Se (a) et t-Se(D) (b).

Dans cette partie on met l'accent sur les caractéristiques de la chaîne hélicoïdale qui sont d_1 , d_3 , Θ et ϕ . Pour t-Se nous trouvons que $d_1 = 2.41 \text{ Å}$, $d_3 = 3.796 \text{ Å}$, $\Theta = 103.9^\circ$ et $\phi \sim 101.1^\circ$. En comparant nos résultats avec les valeurs expérimentales [9], on retrouve le comportement de la surestimation du paramètre de cette chaîne avec une différence d'ordre 1.68%, 2.86%, 0.77% et 0.49% pour d_1 , d_3 , Θ et ϕ respectivement.

Après l'introduction du défaut, nous trouvons que la valeur d_1 ne change pas par ailleurs, les autres paramètres changent considérablement ainsi $d_3 = 3.39 \text{ Å}$, $\Theta = 89.6^\circ$ et $\phi \sim 140.6^\circ$; il est à remarquer que les paramètres qui changent en introduisant le défaut sont

mesurés entre des atomes du cycle de la chaîne qui contient le défaut et un autre cycle qui ne contient pas le défaut.

III.4.1.2 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous informent sur la conductivité électronique et thermique, elles permettent aussi d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau, ces propriétés comprennent les structures de bande, les densités d'états partielles et totales et les densités de charge. Dans la première partie de cette section on donne les structures de bande des cristaux étudiés.

III.4.1.2.1 Structure de bande

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de la structure de bande qui représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde k , cette structure nous permet de déterminer la nature et la largeur de la bande interdite. De façon générale, les électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergies interdites. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* sont traitées et qui sont représentées dans le premier chapitre par la figure I.2.

Nous avons présenté sur la figure III.3a et b les structures de bande calculées par l'approximation mBJ-GGA des matériaux t-Se et t-Se(D) respectivement.

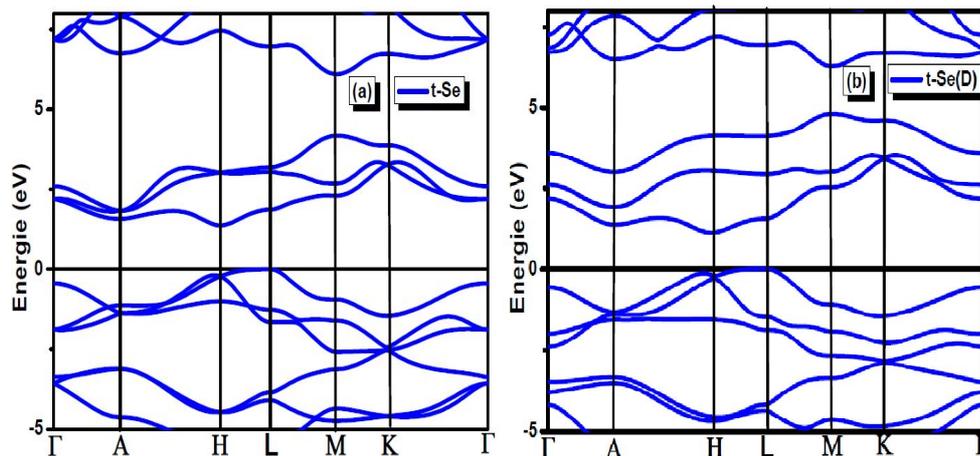


Figure III.3 : Structure de bande des composés t-Se (a) et t-Se(D) (b).

Un gap indirect est observé suivant la direction (L→H) où le maximum de la bande de valence est situé au point de symétrie L et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie H. Les résultats numériques relatifs aux gaps énergétiques calculés par les deux approximations PBE-GGA et mBJ-GGA de ces composés sont indiqués dans le tableau III-2, qui contient également les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Tableau III-2 : Valeurs des différentes bandes d'énergies interdites des composés t-Se et t-Se(D) (en eV).

	<u>E_g (eV)</u>			
	<u>Nos calculs</u>		<u>Exp</u>	<u>Autres calculs</u>
	PBE-GGA	mBJ-GGA		
t-Se	1.087	1.516	1.85 ^a	1 ^b , 0.87 ^c
t-Se(D)	0.907	1.33	-	-

^aRéf.[10-12], ^bRéf.[7], ^cRéf.[13].

On constate que la valeur du gap d'énergie obtenue par l'approximation PBE-GGA de t-Se est en bon accord avec la valeur théorique de *A. Darbandi et al.* [7], mais cette valeur est sous-estimée en comparaison avec la valeur expérimentale disponible [10-12]. Ce désaccord peut être expliqué par la déficience connue de la DFT pour les semi conducteurs et les isolants. Afin de surmonter cet inconvénient on a calculé la structure de bande de ce composé en utilisant l'approximation mBJ qui a apporté une nette amélioration au gap énergétique et qui est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement (tableau III-2).

On mettant l'accent sur l'effet de défaut sur la structure de bande, il est remarquable que le gap de t-Se(D) est inférieur d'environ 0.2 eV à celui de t-Se. Ce comportement peut être compris du fait que lorsque nous changeons le sens de rotation dans la chaîne hélicoïdale nous mettons, localement, les orbitales atomiques des paires isolées beaucoup plus proches les uns des autres que dans la configuration normale. Cette réduction de la distance entre les paires isolées, dans le voisinage du défaut, introduit une énergie de répulsion coulombienne supplémentaire dans le système et réduit ainsi le gap énergétique [14, 15].

III.4.1.2.2 Densité d'états (DOS)

La densité d'état (**D**ensity **O**f **S**tates, DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée par unité de volume, elle donne accès aux propriétés de conduction électronique et de transport

d'un matériau et elle nous permet d'avoir une information sur la conductivité électronique. Elle nous donne aussi une estimation du nombre de la population des états liants et anti-liants ayant une énergie donnée.

De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles (**Partial Density Of States, PDOS**) qui permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale (**Total Density Of States, TDOS**) dépendent des rayons des sphères sur les quelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

La figure III.4 illustre TDOS de composé t-Se et t-Se(D) obtenue par l'approximation mBJ-GGA. Le niveau de *Fermi* est pris comme étant origine des énergies.

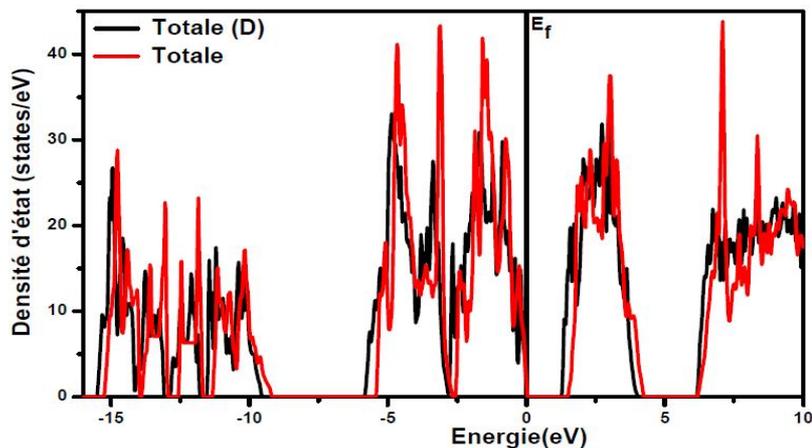


Figure III.4 : Densité d'état électronique totale pour les composés t-Se et t-Se(D).

TDOS de t-Se est en très bon accord avec celui de *G. Kresse et al.* [15] et *J. D. Joannopoulos et al.* [16]. Ainsi avec les résultats de *I. Ono et al.* [17].

Pour obtenir une compréhension plus approfondie de DOS de nos composés, nous avons, aussi, calculé les TDOS et PDOS par atome en utilisant l'approximation mBJ-GGA qui sont présentées sur les figures III.5a et III.5b. A partir des courbes de PDOS on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

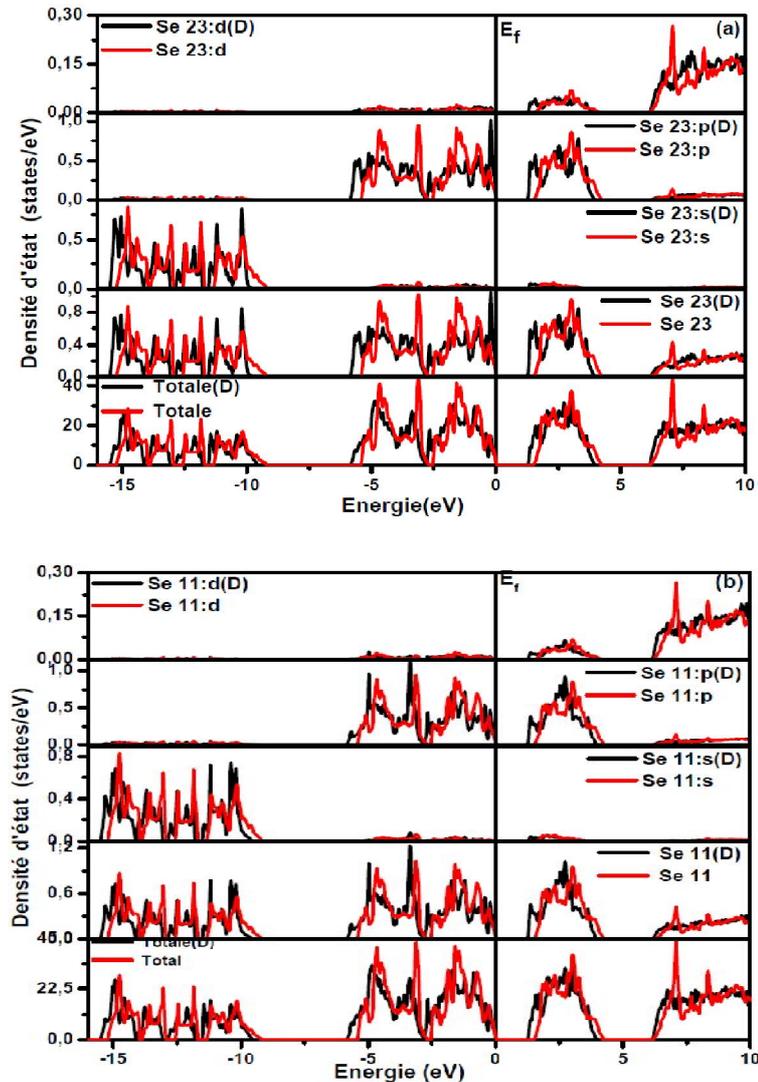


Figure III.5 : Densités d'états électroniques totale et partielle par atome de l'atome 23 (a) et l'atome 11 (b) pour les composés t-Se et t-Se(D).

La topologie de TDOS et PDOS par atome de l'atome 23 (où le défaut a été créé) et l'atome 11 (qui est loin de l'emplacement du défaut) est semblable comme le montre les figures III.5a et III.5b. Ces dernières figures montrent clairement que la bande de valence de nos composés est divisée en deux régions distinctes :

1. La première région est localisée à environ $[-15.22 \text{ eV}, -9.24 \text{ eV}]$ et $[-15.50 \text{ eV}, -9.86 \text{ eV}]$ pour t-Se et t-Se(D) respectivement, elle est composée principalement des états s que nous appellerons la région s.
2. La seconde région comprise entre $[-5.40 \text{ eV}, 0 \text{ eV}]$ et $[-5.81 \text{ eV}, 0 \text{ eV}]$ pour t-Se et t-Se(D) respectivement, qui est dominée par les états p et une faible hybridation avec les états s et d. cette région est constitué aussi de deux bandes selon la nature de nos composé qui sont :

- La région des états p liants comprise entre [-5.40 eV, -2.63 eV] et [-9.14 eV, -2.81 eV] pour t-Se et t-Se(D) respectivement.
- La région des états p non liants comprise entre [-2.63 eV, 0 eV] et [-2.81 eV, 0 eV] pour t-Se et t-Se(D) respectivement.

La bande de conduction de t-Se et t-Se(D) comprise entre [1.54 eV, 19.58 eV] et [1.29 eV, 19.68 eV] respectivement est constituée principalement par des états p et une faible hybridation avec les états s et d, que nous appellerons la région des états p anti liants.

On mettant l'accent sur l'effet de défaut le thème de cette étude sur les TDOS et PDOS par atome, on observe qu'il y a un décalage d'énergie des différentes régions de t-Se(D) vers les basses énergies comme nous allons le démontrer et justifier dans les paragraphes suivants. Chacune de ces régions est composée de plusieurs pics, l'un des effets de notre défaut sur ces pics est que leur contribution a été réduite à l'exception de la contribution de région des états p liants et la région des états p anti liants a augmenté pour l'atome 11 et aussi la région des états p non liants a augmenté pour l'atome 23 où le défaut a été créé.

À partir de cette observation et les PDOS sur les figures III.5a et III.5b, on peut montrer que la distribution des états p est changé, en particulier aux bords des bandes de valence et de conduction. Près du sommet de la bande de valence (-0.25 eV à 0.0 eV), les états p deviennent 2 à 3 fois plus grands et un pic net apparaît à environ -0.2 eV. D'autre part, dans le bas du bord de la bande de conduction, les états p anti-liants sont décalés aux énergies inférieures d'environ 0.2 eV et deviennent beaucoup plus élevés. Le décalage des états p anti-liants explique la réduction de gap égal à 0.2 eV comme le montre la structure électronique ci-dessus.

Le fait que les changements dans la densité des états p de l'atome n diminuent avec l'augmentation de la distance entre l'atome n et l'atome 23 (voir la figure III.2), comme illustré dans la figure III.6 les TDOS et PDOS par atome dans la région comprise entre -2.5 eV et 2.5 eV pour les atomes 1, 5 et 11 de t-Se (D). Cette figure confirme que la répulsion entre les états p non liants parallèles est à l'origine de ces changements. Ce phénomène est le même que l'atome n soit ou non de la même chaîne que l'atome 23, comme le montre la figure III.6 pour les atomes 1 et 5. Il est intéressant d'indiquer que les orbitales s et d se comportent exactement comme les orbitales p, comme illustré à la figure III.5 et à la figure III.6.

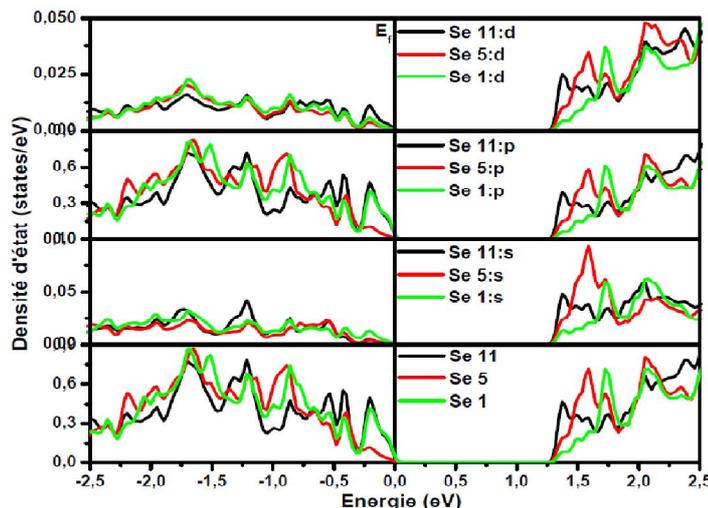


Figure III.6 : Densités d'états électroniques totale et partielle par atome de l'atome 1, 5 et 11 pour le composé t-Se(D).

III.4.1.2.3 Densité de charge

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature des liaisons (ionique, métallique ou covalente).

Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons des composés t-Se et t-Se(D), nous avons donc calculé et cartographié de la densité de charge électronique sous forme d'un contour situé dans les plans $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$, (0001) , $(11\bar{2}0)$ et $(02\bar{2}0)$.

Les figures III.7a et III.7b illustrent la distribution de la densité de charge des t-Se et t-Se(D) respectivement le long des plans $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ et (0001) . À partir des contours des deux plans $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ et de l'échelle de la densité de charge de couleur $\Delta n(r)$, il est clair que la nature de la liaison est fortement covalente entre les atomes Se situés sur une seule ligne (c'est-à-dire la liaison intra-chaîne) et pour la liaison inter-chaîne est de type Van der waals. La aussi il apparaît clairement, qu'il n'y a pas d'effet de notre défaut dans ces plans.

Bien que l'effet du défaut soit clair dans la direction (0001) comme on peut le voir d'après les contours des deux composés, il existe deux types de liaisons différents; pour le t-Se, la charge est concentré autour des atomes, ce qui signifie que le comportement de la liaison faible de type Van der waals est dominant. D'autre part, le t-Se(D) montre une distribution de charge entre les atomes ce qui indique la présence d'une composante faible à caractère covalent.

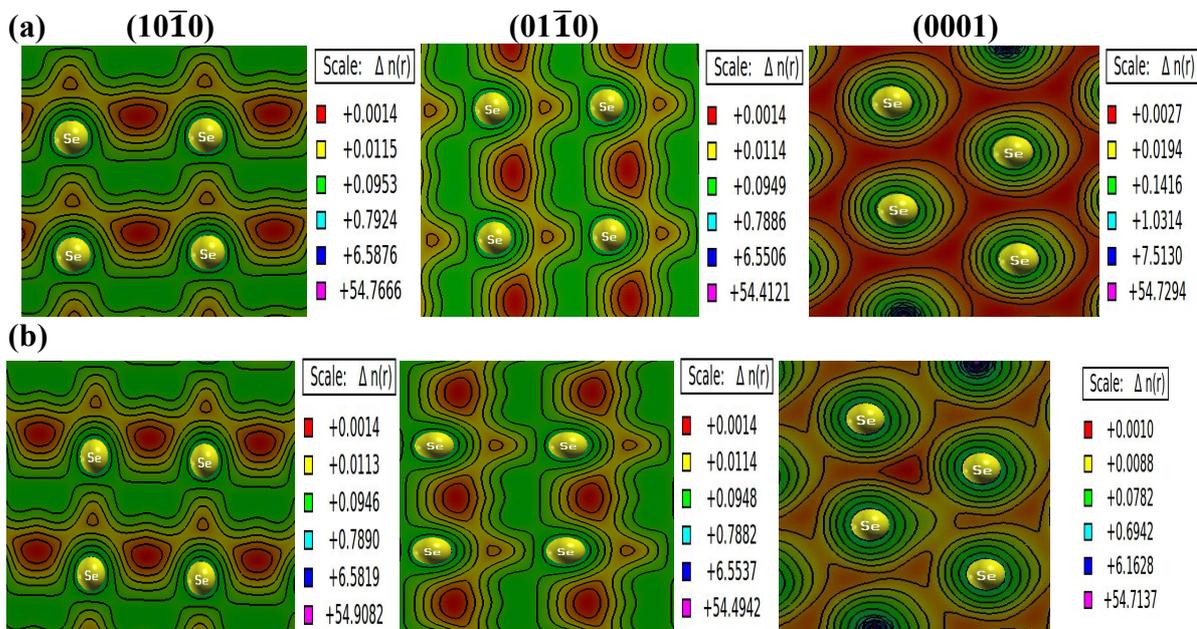


Figure III.7 : Densité de charge électronique obtenue dans le plan $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ et (0001) illustre en 2D pour t-Se (a) et t-Se(D) (b).

Pour mieux comprendre et pour plus d'informations sur l'effet du notre défaut sur le type d'attraction entre les atomes des chaînes hélicoïdales et entre les chaînes hélicoïdales et les autres, il est important de tracer la distribution de la densité de charge dans les plans $(11\bar{2}0)$ et $(02\bar{2}0)$, comme indiqué sur la figure III.8a et b pour t-Se et t-Se(D) respectivement.

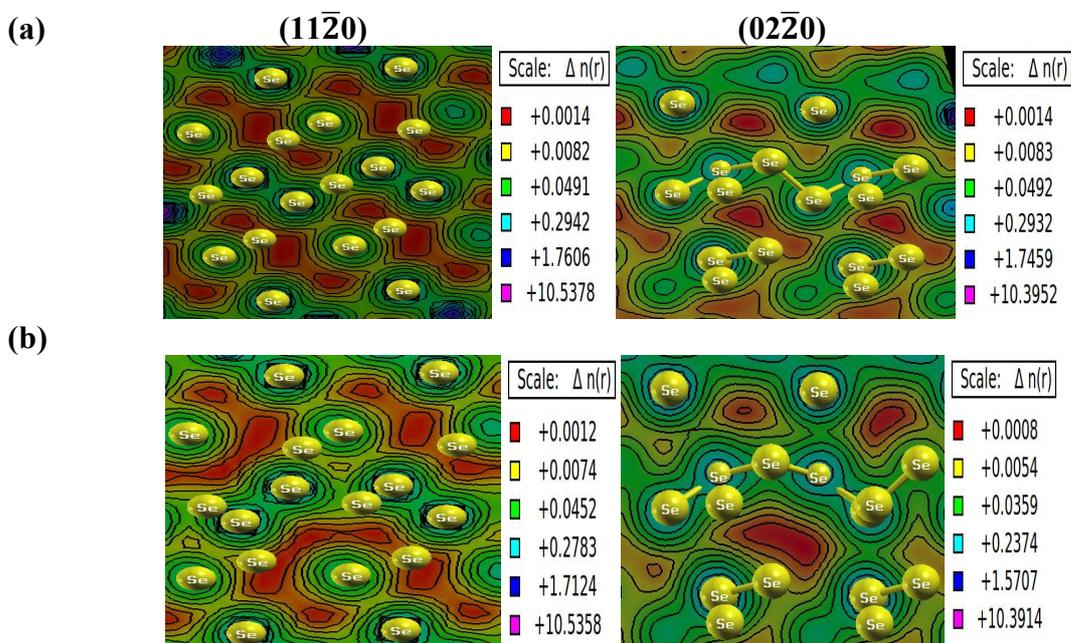


Figure III.8 : Densité de charge électronique obtenue dans les plans $(11\bar{2}0)$ et $(02\bar{2}0)$ illustre en 2D pour t-Se (a) et t-Se(D) (b).

À partir de contour de plan $(11\bar{2}0)$ de t-Se, on peut voir que :

- La liaison intra-chaîne est fortement covalente.
- La liaison inter-chaîne est de type Van der Waals.

Fait important, dans le t-Se(D) :

- l'interaction inter-chaîne forme une composante covalente dans la région où le défaut est introduit. Ceci est plus évident par la densité de charge électronique obtenue dans le plan $(02\bar{2}0)$.

D'après ce que nous avons vu dans l'étude des plans précédents des composés étudiés, on peut constater que ces composés ont une forte anisotropie qui favorise l'augmentation de sensibilité optique.

III.4.1.3 Propriétés optiques

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau se passent. Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide décrivent cette interaction et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces propriétés fournissent des informations utiles et pertinentes qui peuvent être corrélées aux propriétés structurales d'un matériau, telles que les informations sur la nature des matériaux, donnant une idée claire sur leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques. Théoriquement, l'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière-matière est contenu dans la fonction diélectrique notée $\varepsilon(\omega)$, c'est une fonction complexe dans le cas d'un champ dynamique [19-22]. Cette fonction est la somme de deux composantes telle que :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega) \quad (III - 4)$$

Où : $\varepsilon_1(\omega)$ la partie réelle est reliée à la polarisation.

$\varepsilon_2(\omega)$ la partie imaginaire de la fonction diélectrique dépend de la transition électronique à l'origine de l'absorption et calculée à partir de la structure électronique des bandes en déterminant les états occupés et vides des fonctions d'ondes en respectant les règles de sélection [23], qui est exprimée par la relation suivante :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \left| \langle i | M | j \rangle \right|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (III - 5)$$

Où : les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i l'état initial et j l'état final, f_i est la fonction de distribution de **Fermi** du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j)$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de **Dirac** $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

Les deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique peuvent être obtenues à partir des relations de **Kramers-Kronig** [24, 25] suivant les relations :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (III - 6)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (III - 7)$$

Où : ω est la fréquence et P la valeur principale de l'intégrale de **Cauchy**.

Une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe $N(\omega)$, qui apparaît dans la formule ci-dessous :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (III - 8)$$

Où : $n(\omega)$ est l'indice de réfraction et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction.

La quantité $N(\omega)$ peut être obtenue à partir de la connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, et ces dernières peuvent être écrites en fonction de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad (III - 9)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (III - 10)$$

Et de la même façon on peut avoir les relations suivantes [26, 27] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (III - 11)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (III - 12)$$

A partir de la relation (III-11) et à basse fréquence ($\omega = 0$), nous obtenons la relation suivante :

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (III - 13)$$

Autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice de réfraction complexe N , c'est le coefficient de réflexion R . Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide, il est défini par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{N(\omega) - 1}{N(\omega) + 1} \right|^2 = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k^2(\omega)}{(n(\omega) + 1)^2 - k^2(\omega)} \quad (III - 14)$$

Finalement, il y a une autre grandeur optique qui décrit l'interaction de la lumière avec le milieu est le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et qui peut être déduit de l'indice d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = 4\pi k(\omega) / \lambda \quad (III - 15)$$

Où : λ est la longueur d'onde.

Dans cette section, nous allons présenter la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ du t-Se et t-Se(D) à l'aide des méthodes ab-initio implémenté dans le code WIEN2k en utilisant l'approximation mBJ-GGA. Nous avons maintenu les mêmes considérations techniques, sauf pour l'échantillonnage de la zone de **Brillouin**. En effet, le traitement des propriétés optiques nécessite un échantillonnage plus fin. Nous avons utilisé 1000 points k pour échantillonner la zone de **Brillouin**. Nous calculerons également d'autres propriétés optiques à partir de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$.

Nous présenterons les résultats de calcul des différentes grandeurs optiques dans la gamme d'énergie [0, 25] eV pour les composés t-Se et t-Se(D). Il conviendra de comparer de manière plus complète notre calcul avec le calcul expérimental pour voir la fiabilité de notre étude. Dans cet axe, nous avons superposé les spectres obtenus par notre calcul avec ceux obtenus expérimentalement [28, 29].

En premier lieu, nous avons présenté les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_{2-zz}(\omega)$ et $\varepsilon_{2-xx}(\omega)$ en fonction de l'énergie dans la figure III.9a et b respectivement. A première vue, la topologie des spectres de t-Se est semblable à celles obtenues expérimentalement [28, 29].

Les premiers points critiques de $\varepsilon_{2-zz}(\omega)$ et $\varepsilon_{2-xx}(\omega)$ qui correspondent aux seuils d'absorption fondamentale commencent à environ 1.66, 1.52 eV pour t-Se et 1.39, 1.31 eV pour t-Se(D) respectivement. L'origine de ces points est due à la transition optique entre le plus haut point de la bande de valence et le plus bas point de la bande de conduction, alors les valeurs des points critiques correspondent la transition (L_v-H_c) pour t-Se et t-Se(D). Ainsi, nous remarquons à côté du pic fondamental les pics principaux qui reflètent le maximum d'absorption, sont situés à 3.25, 3.97 eV et 3.32, 3.53 eV pour $\varepsilon_{2-zz}(\omega)$ et $\varepsilon_{2-xx}(\omega)$ pour t-Se et t-Se(D) respectivement.

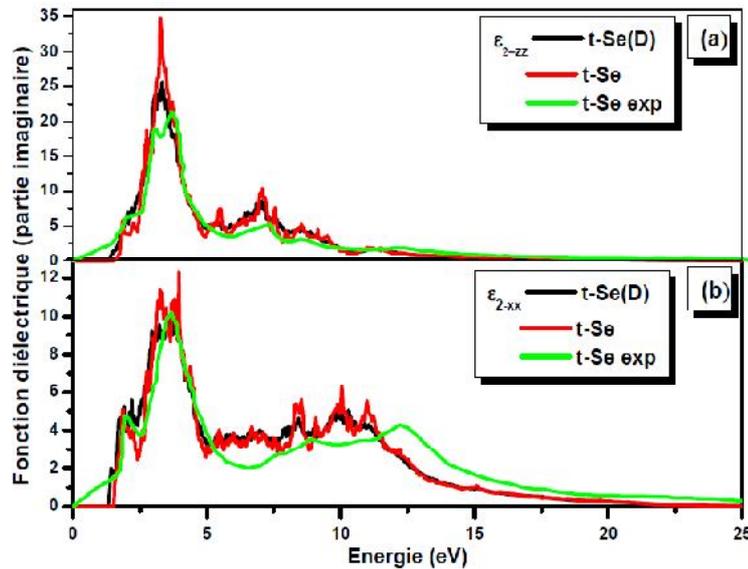


Figure III.9 : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans les polarisations zz **(a)** et xx **(b)** en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).

La figure III.10 montre l'évolution de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ pour les composés t-Se et t-Se(D). Encore une fois et a première vue, la topologie de la courbe t-Se est semblable à celles obtenues expérimentalement [28, 29].

De plus, les spectres de $\varepsilon_{1-xx}(\omega)$ sont négatifs dans les gammes d'énergie 5.31–9.11 eV, 5.16 – 8.96 eV et 4.7 eV pour t-Se, t-Se(D) et t-Se expérimental, respectivement. Les spectres de $\varepsilon_{2-zz}(\omega)$ sont négatifs dans les gammes d'énergie 1.79 – 2.66 eV pour t-Se, 1.79 – 2.64 et 3.45 – 7.53 eV pour t-Se(D) et 3.69 – 5.83 eV pour t-Se expérimental. Ça veut dire que les

matériaux présentent un comportement métallique dans ces gammes d'énergie, et deviennent réfléchissantes pour les photons entrants [30].

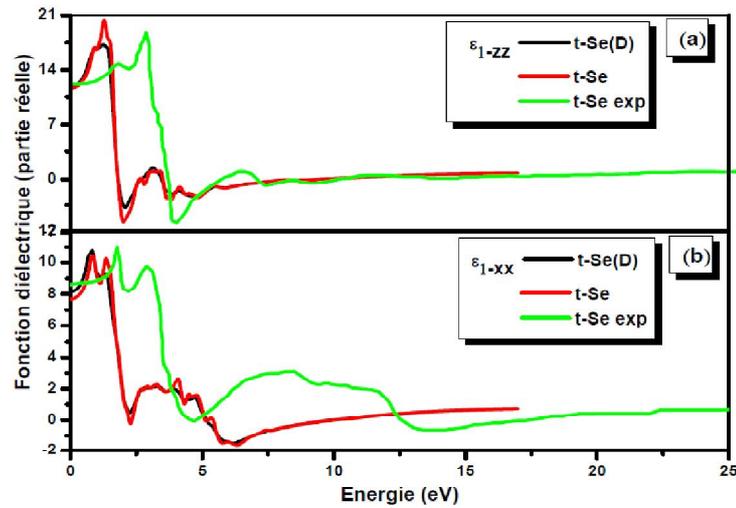


Figure III.10 : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).

La variation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction est donnée par les figures III.11 et III.12 pour t-Se et t-Se(D).

L'évolution des spectres de l'indice de réfraction prend les valeurs maximales de n_{xx} aux énergies 2.83 eV et 1.65 eV pour t-Se et t-Se(D) respectivement et prend les valeurs maximales de n_{zz} aux énergies 2.61 eV et 2.88 eV pour t-Se et t-Se(D) respectivement.

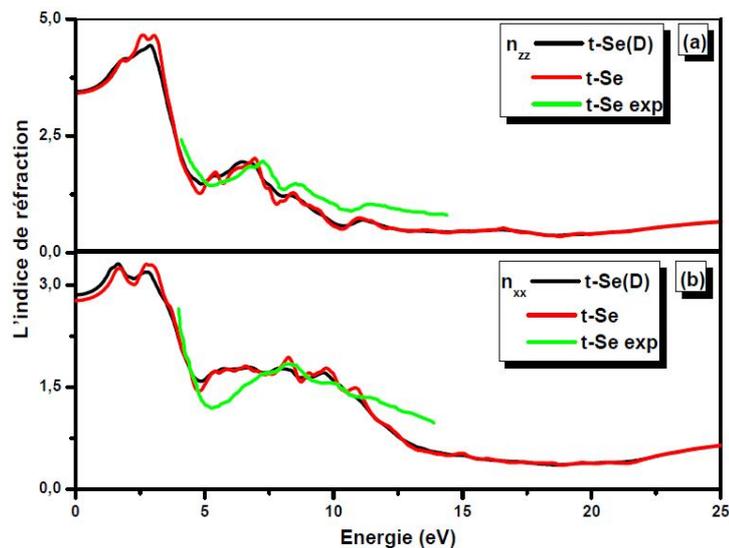


Figure III.11 : Variation de l'indice de réfraction dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).

D'après les résultats calculés de la partie réelle de la fonction diélectrique, nous avons calculé également la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$. Les valeurs de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ obtenues pour les composés t-Se et t-Se(D) sont regroupées dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, indice de réfraction statique $n(0)$ donnée dans les axes xx et zz, constante diélectrique statique moyenne $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique moyenne $n(0)$ calculés pour t-Se et t-Se(D).

<i>Constante</i>	<i>t-Se</i>			<i>t-Se(D)</i>		
	$\epsilon_{1-zz}(0)$	$\epsilon_{1-xx}(0)$	$\epsilon_1(0)$	$\epsilon_{1-zz}(0)$	$\epsilon_{1-xx}(0)$	$\epsilon_1(0)$
<i>Nos calculs</i>	11.68	7.69	8.68	11.86	8.18	9.12
<i>Autres calculs</i>	12.20 ^a	8.61 ^a	9.54 ^a	-	-	-
<i>Constante</i>	$n_{zz}(0)$	$n_{xx}(0)$	$n(0)$	$n_{zz}(0)$	$n_{xx}(0)$	$n(0)$
<i>Nos calculs</i>	3.43	2.77	2.96	3.44	2.86	3.03
<i>Autres calculs</i>	3.58 ^b , 3.24 ^c , 3.65 ^d , 3.2 ^e , 3.5 ^f , 3.6 ^g	2.8 ^b , 2.6 ^c , 2.9 ^d , 2.5 ^e , 2.6 ^f , 2.4 ^g	3 ^b , 2.78 ^c , 3.1 ^d , 2.7 ^e , 2.8 ^f , 2.7 ^g	-	-	-

^aRéf.[28, 29], ^bRéf.[31], ^cRéf.[32], ^dRéf.[33], ^eRéf.[34], ^fRéf.[35], ^gRéf.[36].

Il faut noter que les valeurs statiques vérifient bien la relation suivante: $n(0) = [\epsilon_1(0)]^{1/2}$. La comparaison avec les données disponibles dans la littérature a été également faite. On remarque que les valeurs calculées de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont en bon accord avec d'autres travaux [28, 29, 31-36].

Les courbes de variation du coefficient d'extinction $k_{zz}(\omega)$ et $k_{xx}(\omega)$ en fonction de l'énergie dans la figure III.12a et b respectivement.

A première vue, la topologie des spectres de t-Se est semblable à celle de courbes tracées par **A. G. Leiga** [37]. Ces courbes présentent plusieurs pics dont le plus intense pour t-Se est situé à 3.80 eV et 3.978 eV pour $k_{zz}(\omega)$ et $k_{xx}(\omega)$ respectivement et pour t-Se(D) est situé à 3.62 eV et 3.978 eV pour $k_{zz}(\omega)$ et $k_{xx}(\omega)$ respectivement.

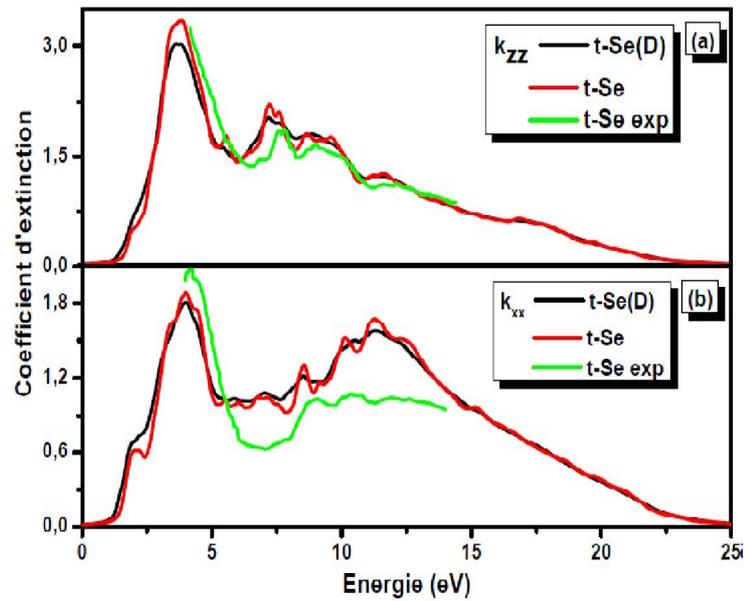


Figure III.12 : Variation de coefficient d'extinction dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).

La figure III.13 montre la variation du coefficient d'absorption dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie des photons au voisinage du front d'absorption. Le défaut produit un décalage vers les énergies inférieures d'environ 0.2 eV comme le montre la figure.

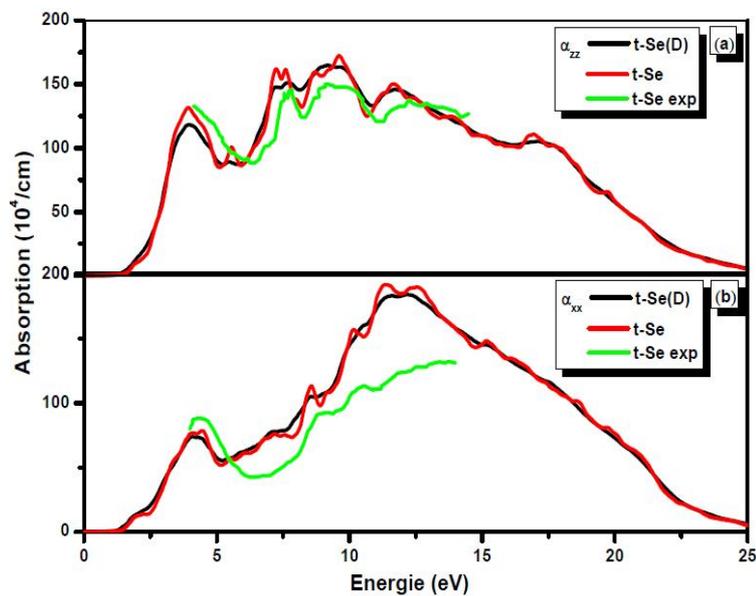


Figure III.13 : Variation de coefficient d'absorption dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).

Nous avons également calculé les bords d'absorption α_{xx} , α_{zz} et α , qui sont regroupées dans le tableau III-4. Les bords d'absorption $\alpha(\omega)$ sont proches de la bande interdite calculée.

Tableau III-4 : Bords d'absorption α_{xx} et α_{zz} et bords d'absorption moyenne (α), ainsi que l'énergie de gap (E_g) pour t-Se et t-Se(D).

t-Se				t-Se(D)			
α_{xx}	α_{zz}	α	E_g	α_{xx}	α_{zz}	α	E_g
1.55	1.70	1.59	1.516	1.556	1.427	1.39	1.33

L'évolution des spectres de coefficient d'absorption montre que cette grandeur optique prend les valeurs maximales de α_{xx} aux énergies 11.36 eV et 11.84 eV pour t-Se et t-Se(D) respectivement et prend les valeurs maximales de α_{zz} aux énergies 9.63 eV et 9.11 eV pour t-Se et t-Se(D) respectivement.

Enfin, dans la figure III.14 nous présentons les courbes de variation de la réflectivité dans les axes zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie.

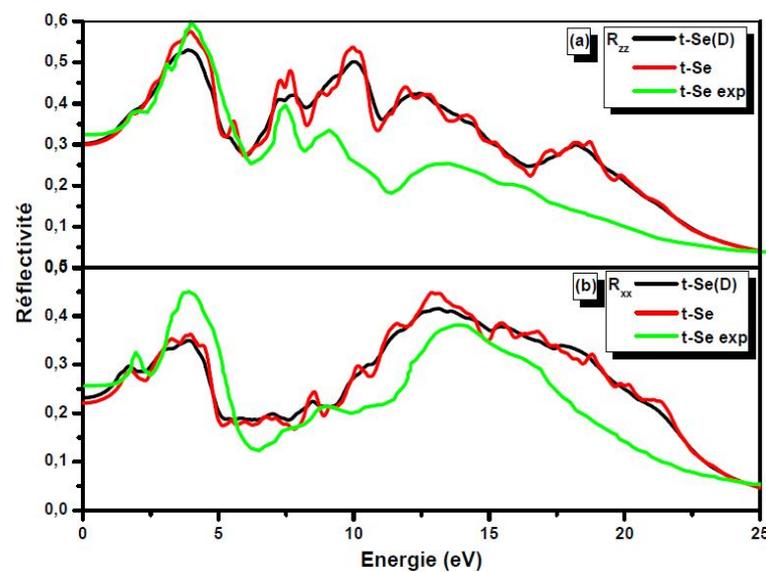


Figure III.14 : Variation de la réflectivité dans les polarisations zz (a) et xx (b) en fonction de l'énergie pour t-Se et t-Se(D).

Suivant cette figure on peut constater que nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux [28, 29]. Notamment dans la polarisation zz dans la gamme 0 - 7 eV. Les valeurs de la réflectivité statique $R(0)$ de nos composés et les valeurs expérimentales selon les axes xx et zz sont regroupées dans le tableau III-5. Le spectre de réflectivité montre de forts pics situés dans les gammes 2 ~ 6 eV et 6 ~ 23 eV pour les composés étudiés ici, dans

ces intervalles, les énergies des pics les plus intenses et ces réflectivités correspondantes sont regroupées dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Réflectivité statique $R_{xx}(0)$ et $R_{zz}(0)$, valeurs maximales de réflectivité $R_{xx}(\omega)_{max}$, $R_{zz}(\omega)_{max}$ ainsi que les énergies correspondantes pour t-Se et t-Se(D).

	<i>t-Se</i>	<i>t-Se(D)</i>	<i>t-Se experimental</i>
$R_{xx}(0)$	22.2%	23.2%	25.6%
$R_{zz}(0)$	29.9%	30.2%	32.3%
$R_{xx}(\omega)_{max}$	44.8%	41.6%	44.8%
$R_{zz}(\omega)_{max}$	57%	52.9%	59.7%
<i>L'énergie à $R_{xx}(\omega)_{max}$</i>	12.87	13.09	3.88
<i>L'énergie à $R_{zz}(\omega)_{max}$</i>	3.94	3.88	3.98

Les énergies des pics les plus intenses se produisent à ~ 4 eV et à ~ 13 eV comme nous l'avons vu dans le tableau précédent. On remarque que ces deux énergies appartiennent au domaine de l'ultraviolet.

III.4.2 Les alliages t-Se_{1-x}Te_x (x = 0.03, 0.04 et 0.08)

Comme deuxième étape dans ce travail, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages binaires t-Se_{1-x}Te_x et ceux qui contiennent des défauts «t-Se_{1-x}Te_x(D)».

Les alliages t-Se_{1-x}Te_x et t-Se_{1-x}Te_x(D) sont modélisés pour des compositions faibles choisies de x = 0.03, 0.04 et 0.08 avec des structures ordonnées sont décrites de la même manière que celles utilisées dans la première partie de ce manuscrit en termes de super cellules répétées périodiquement avec trois atomes par maille.

De plus, comme il a été mentionné dans la première partie de ce chapitre que l'étude de l'effet du défaut nécessite l'utilisation de super cellule pour obtenir une chaîne hélicoïdale contenant plus d'un angle diédral. Dans ce sens, nous avons utilisé la cellule primitive t-Se pour construire une super cellule 2×2×2 qui contient 24 atomes. Cette super cellule est utilisée pour l'étude de t-Se_{1-x}Te_x avec les concentrations x = 0.04 et 0.08. Il est à noter que les super cellules avec ces concentrations contiennent 1 et 2 atomes de Te substitutionnels sur les sites de Se respectivement. D'un autre côté, le traitement de t-Se_{1-x}Te_x avec la concentration x = 0.03 nécessite une super cellule 2×2×3 qui contient 36 atomes à partir de la cellule primitive t-Se contenant 1 atome Te substitutionnel sur le site de Se. Nous notons que les super cellules correspondantes à x = 0.03, 0.04 et 0.08 ont une structure cristalline hexagonale.

Dans le même contexte, le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques se fait à travers les mêmes paramètres utilisés pour le composé t-Se (R_{MT}K_{max} et points k), à l'exception du nombre de points k où celui-ci a été pris égal à 500 pour x = 0.03. Nous avons traité le potentiel d'échange et corrélation par l'utilisation de l'approximation PBE-GGA, de plus, l'approximation mBJ-GGA a également été utilisée pour le calcul des propriétés électroniques et optiques.

Avant d'entamer la présentation et l'interprétation de nos résultats, il faut noter que le défaut diédral ne change pas les paramètres du réseau et la symétrie; cependant les positions des atomes changent.

III.4.2.1. Propriétés structurales

La figure III.15 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour t-Se_{1-x}Te_x **(a)** avec la concentration 0.04 et **(b)** avec la concentration 0.08.

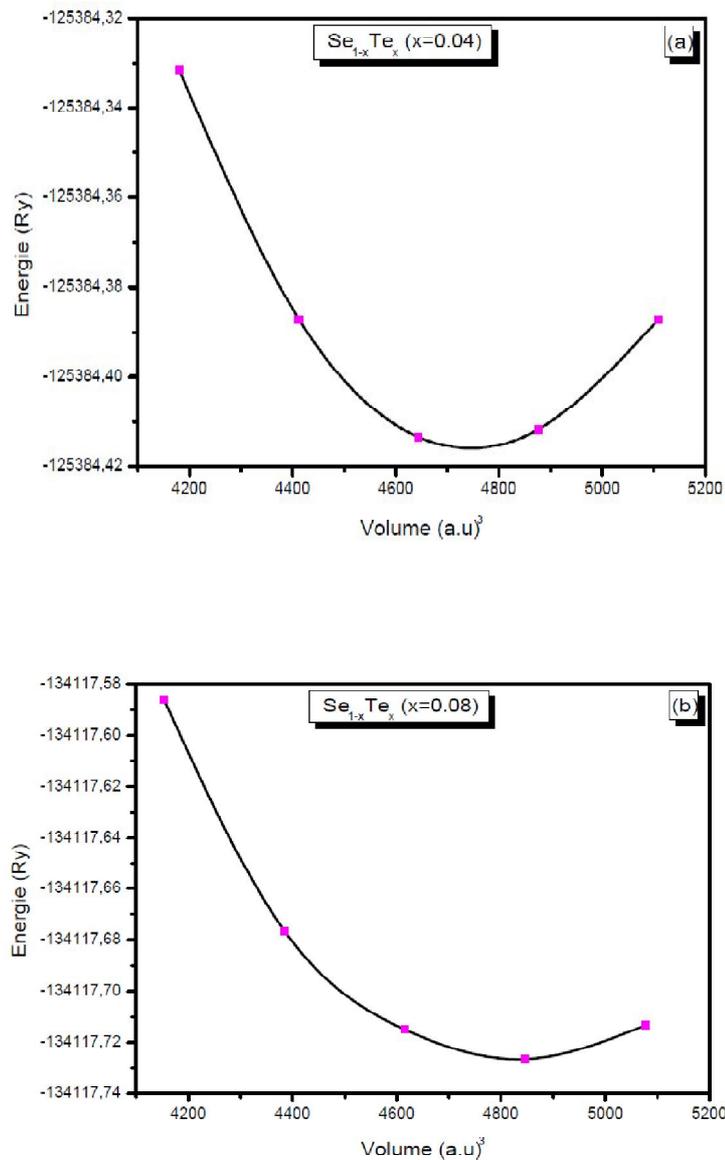


Figure III.15 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour t-Se_{1-x}Te_x avec x = 0.04 **(a)** et 0.08 **(b)**.

Nous reportons au tableau III-6 un récapitulatif des différentes valeurs du paramètre de réseau et le rayon R_{MT}. Nous notons que les résultats expérimentaux et théoriques pour t-Se_{1-x}Te_x avec différentes concentrations sont indisponibles dans la littérature et par conséquent nos résultats représentent une référence pour les travaux futurs sur cet alliage.

Tableau III-6 : Paramètres du réseau (a_0 , c_0) et le rayon R_{MT} pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ obtenus à partir du processus d'optimisation structurale.

		a_0 (Å)	c_0 (Å)	R_{MT} (a.u.)
<i>t-Se</i>	<i>Exp</i>	4.3662 ^a	4.9536 ^a	-
	<i>Nos calculs</i>	4.4261	5.0706	2.02
<i>t-Se_{1-x}Te_x</i>	<i>Nos calculs</i>	8.88	15.08	Se : 2.07
	<i>Autres calculs</i>	-	-	
<i>x = 0.03</i>	<i>Exp</i>	-	-	Te : 2.18
	<i>Nos calculs</i>	8.50	9.74	Se : 2.13
<i>x = 0.04</i>	<i>Autres calculs</i>	-	-	
	<i>Exp</i>	-	-	Te : 2.23
<i>x = 0.08</i>	<i>Nos calculs</i>	8.54	9.78	Se : 2.13
	<i>Autres calculs</i>	-	-	
	<i>Exp</i>	-	-	Te : 2.24

^aRéf.[8].

À partir de ce tableau, nous pouvons remarquer que les paramètres de réseau de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ où $x = 0.03$ supérieurs aux paramètres de réseau où $x = 0.04$ et 0.08 ; cela est dû aux super cellules $2 \times 2 \times 3$ et $2 \times 2 \times 2$. De plus, pour $x = 0.04$ et 0.08 , les paramètres du réseau augmentent lorsque les atomes sont changés de Se à Te; cela est dû à l'augmentation du rayon atomique des atomes Se (2.13 a.u.) à Te (2.24 a.u.). Cela correspond donc à ce qui a été récemment obtenu expérimentalement [38].

Après l'optimisation structurale, on donne les structures de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ où $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 sur la figure III.16.

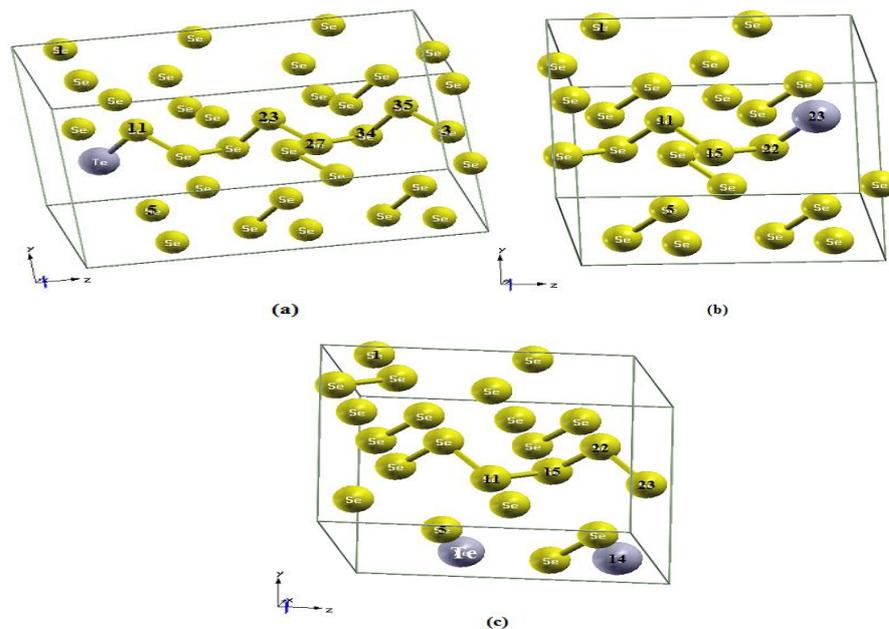


Figure III.16 : Structures cristallines de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x = 0.03$ (a), 0.04 (b) et 0.08 (c).

Dans cette partie, on met l'accent sur les caractéristiques de la chaîne hélicoïdale, c'est-à-dire d_1 , d_3 , Θ , ϕ et la distance entre les deux chaînes voisines (d_2), où leurs valeurs ont été calculées en utilisant le package XCrysDen [39]; qui sont différentes entre nos systèmes étudiés. De plus, ces caractéristiques sont également affectées par l'atome Te substitutionnel comme on le verra dans le paragraphe suivant. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Les distances des deux plus proches voisins (d_1) et des troisièmes voisins (d_3), l'angle de valence (Θ) et l'angle diédral (ϕ) de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ entre les atomes Se ainsi que les atomes Se et Te et le rapport d_2/d_1 entre les atomes Se.

		entre les atomes Se					entre les atomes Se et Te			
		d_1	d_3	d_2/d_1	Θ	ϕ	d_1	d_3	Θ	ϕ
		(Å)			(°)		(Å)		(°)	
<i>t-Se</i>	<i>Exp</i>	2.37 ^a	3.69 ^a	1.45 ^a	103.1 ^a	100.6 ^a	-	-	-	-
	<i>Nos calc</i>	2.39	3.79	1.47	103.9	101.1	-	-	-	-
<i>t-Se_{1-x}Te_x</i>	<i>x = 0.03</i>	2.41	3.75	1.45	102.3	100	2.61	3.88	101.1	97.81
	<i>x = 0.04</i>	2.42	3.68	1.35	99	96	2.62	3.81	97.78	95.79
	<i>x = 0.08</i>	2.43	3.72	1.33	100	99	-	-	-	-

^aRéf.[9].

Lorsque nous avons substitué l'atome Se par l'atome Te, la distance d_1 et d_3 augmente, ceci est dû à l'augmentation du R_{MT} de Te par rapport au R_{MT} de Se; ces résultats correspondent exactement à ceux de *C. Y. Yang et al.* [40]. Inversement, les angles Θ et ϕ contenant l'atome Te sont plus petits que les autres angles Θ et ϕ qui ne contiennent que les atomes Se.

En comparant nos résultats des paramètres de la chaîne hélicoïdale avec les valeurs expérimentales [9] et théoriques de *t-Se*, nous constatons entre les atomes Se et entre les atomes Se et Te que; la valeur d_1 augmente avec l'augmentation de x comme suit $d_{1(0.08)} > d_{1(0.04)} > d_{1(0.03)}$ et $d_{1(0.04)} > d_{1(0.03)}$ respectivement. Ceci est dû, également, à l'augmentation du R_{MT} d'atome Te ($2.24 > 2.23 > 2.18$); ces résultats correspondent, également, à ceux de *C. Y. Yang et al.* [40].

En tenant compte du fait que la chaîne hélicoïdale où $x = 0.03$ et 0.04 contient un atome Te, tandis que cette chaîne où $x = 0.08$ ne contient pas d'atome Te comme nous l'avons vu dans la figure III.16. Par conséquent, à partir de là, il vaut mieux comparer entre les deux systèmes qui ont un atome Te dans la chaîne hélicoïdale pour le reste des paramètres de la chaîne hélicoïdale.

Contrairement, d_3 , Θ et ϕ par rapport à celui de t-Se diminuent avec l'augmentation de x . Où d_3 entre les atomes Se et entre les atomes Se et Te diminue comme suit $d_{3(0.04)} < d_{3(0.03)}$. Ce résultat correspond au résultat dans [41]. De plus, les angles Θ et ϕ entre les atomes Se et ces angles qui contiennent des atomes Se et Te diminuent selon l'ordre suivant $\Theta_{(0.04)} < \Theta_{(0.03)}$ et $\phi_{(0.04)} < \phi_{(0.03)}$ respectivement. Lorsque les angles Θ et ϕ sont réduits, la longueur de la chaîne hélicoïdale diminue. *N. Mehta et al.* [42], il est, également, à noter que l'atome Te réduit la longueur de la chaîne dans les verres Se-Te.

Il est également remarquable que le rapport d_2/d_1 diminue avec l'augmentation de x . ceci peut être attribué à l'augmentation de la composante de la liaison covalente entre les chaînes lorsque nous passons de S et Se à Te [41, 9].

Nous ont créé un défaut dans les super cellules en modifiant le sens de rotation de la chaîne hélicoïdale, pour obtenir t-Se_{1-x}Te_x avec défaut (t-Se_{1-x}Te_x(D)), comme suit :

Dans la cellule où $x = 0.03$, le sens de rotation de la chaîne hélicoïdale est changé à partir de l'atome numéro 27 de telle manière que les atomes 34, 35 et 3 ont changé de position par rapport à la cellule d'origine (cellule sans défaut) comme indiqué dans la figure III.17(a). De la même manière dans la cellule où $x = 0.04$ et 0.08, les changements dans le sens de rotation des chaînes hélicoïdales sont modifiés au niveau de l'atome 15 pour les deux comme le montre la figure III.17(b) et (c). Les cellules t-Se_{1-x}Te_x(D) ont les mêmes paramètres structurels que les cellules t-Se_{1-x}Te_x à l'exception d'un changement de l'angle diédral à la position du défaut dans les trois cellules.

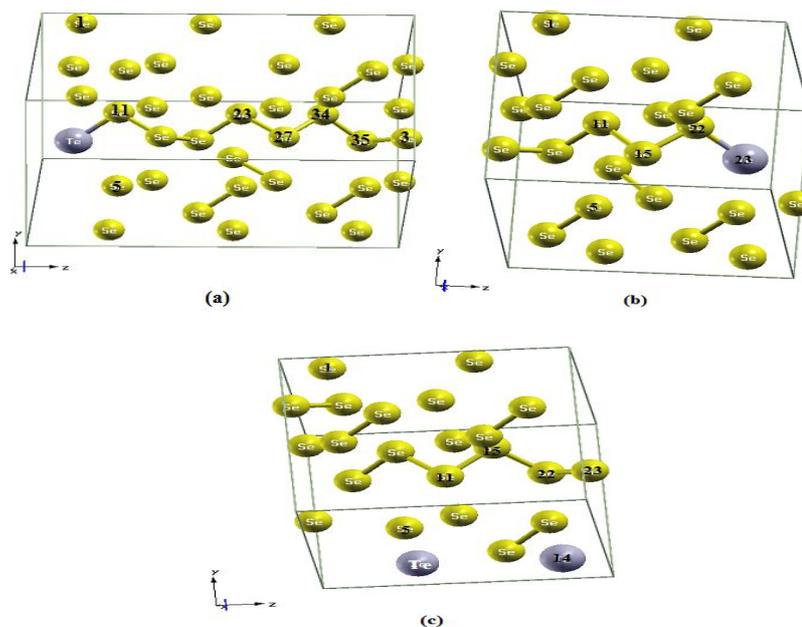


Figure III.17 : Structures cristallines de t-Se_{1-x}Te_x(D) pour $x = 0.03$ (a), 0.04 (b) et 0.08 (c).

Pour comprendre l'impact du défaut sur la chaîne hélicoïdale et leurs caractéristiques, nous rappelons les différences entre les deux systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$; nous constatons que la distance d_1 n'est pas affectée par le défaut où $x = 0.03$ et 0.04 , par contre, une seule de ces distances entre les atomes Se est diminué à $2,42 \text{ \AA}$ où $x = 0.08$. De plus, une seule des distances d_3 est diminué à $3,3272 \text{ \AA}$, à $3,1784 \text{ \AA}$ et à $3,2785 \text{ \AA}$ entre les atomes Se où $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement. En comparant d_3 qui est diminué pour chaque concentration, on constate qu'ils sont dans le même ordre qu'avant le défaut $d_{3(0.04)} < d_{3(0.03)}$.

En outre, l'angle Θ entre les atomes Se est diminué à $87,439^\circ$, à $82,095^\circ$ et à $84,813^\circ$ où $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement. En comparant Θ qui est diminué pour chaque concentration, on constate qu'ils sont dans le même ordre qu'avant le défaut $\Theta_{(0.04)} < \Theta_{(0.03)}$.

Tandis que, l'angle ϕ augmente à $140,193^\circ$ entre les atomes Se et à $135,734^\circ$ entre l'atome Se et Te où $x = 0.03$. Alors qu'entre les atomes Se, ϕ augmente à $140,181^\circ$ où $x = 0.04$ et à $138,212^\circ$ où $x = 0.08$. En comparant ϕ entre les atomes Se, qui croît avec la concentration, on constate qu'ils varient de la même façon qu'avec ceux mesurés dans les super cellules sans défauts c.-à-d. $\phi_{(0.04)} < \phi_{(0.03)}$. De plus, l'impact du défaut sur la valeur de ϕ est plus grand lorsque ϕ contient l'atome Te.

Nous notons que les distances d_1 et d_3 affectées par le défaut sont liées entre deux atomes, un atome dans le cycle qui contient le défaut et l'autre atome dans le cycle ordinaire, par exemple, pour $x = 0.03$, d_1 entre l'atome 27 et l'atome 23. On observe le même comportement pour les angles Θ et ϕ qui sont affectés par le défaut sont composés des atomes, exactement, une partie de celui-ci dans le cycle qui contient le défaut et l'autre partie dans le cycle ordinaire.

III.4.2.2. Propriétés électroniques

III.4.2.2.1 Densité d'états (DOS)

Dans cette partie, nous allons analyser TDOS et PDOS, car ils ont plus d'informations sur les propriétés électroniques. TDOS et PDOS de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ainsi que $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ pour chaque concentration $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 sont tracées et représentées sur les figures III.18 a, b et c respectivement. Le niveau de *Fermi* (E_F) est pris comme étant origine des énergies. Les figures de DOS des systèmes étudiés montrent que les bandes de valence comprennent deux régions.

La première la région s, est localisée dans la gamme d'énergie ($-15,34$ à $-9,13 \text{ eV}$), ($-15,93$ à $-9,3 \text{ eV}$) et ($-15,91$ à $-9,20 \text{ eV}$) où $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$. Cependant dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$, cette région est comprise entre ($-15,48$ à $-9,35 \text{ eV}$), ($-16,27$ à $-9,92 \text{ eV}$) et ($-16,19$ à $-9,53 \text{ eV}$) où $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement.

Cette région se compose principalement d'une contribution principale de l'état Te-s et d'une contribution moyenne de l'état Se-s où $x = 0.03$, d'une contribution principale de l'état Se-s et d'une contribution moyenne de l'état Te-s où $x = 0.04$ et d'une contribution principale de l'état Te-s et petite contribution de l'état Se-s où $x = 0.08$ comme c'est clair dans la figure III.18 a, b et c. Les états Te-s et Se-s sont constitués de plusieurs pics comme le montre la figure III.18a, b et c où leurs pics les plus élevés sont correspondent aux énergies -9.46 et -14,84 eV pour $x = 0.03$, -9,89 et -13,19 eV pour $x = 0.04$ et à l'énergie -10,48 et -15,23 eV pour $x = 0.08$.

Le défaut augmente la contribution Te-s et diminue la contribution Se-s où leurs pics les plus intenses sont à l'énergie -9,63 et -11,08 eV respectivement pour $x = 0.03$, à -10,29 et -14,78 eV respectivement pour $x = 0.04$ et à -10,33 et -15,68 eV respectivement pour $x = 0.08$.

La deuxième est la région p est comprise entre (-5.55 à 0 eV), (-6.23 à 0 eV) et (-6.26 à 0 eV) pour $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, en revanche, dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$, est comprise entre (-5.81 à 0 eV), (-6.73 à -0.07 eV) et (-6.66 à -0.07 eV) pour $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement. La région p est essentiellement constituée par la contribution des états Se-p et Te-p plus une petite hybridation avec les états Se-s, Se-d et Te-s, Te-d comme on peut le remarquer. Selon la nature de notre système, nous divisons cette région en deux; la région des états p liants et la région des états p non liants.

1- La région des états p liants est comprise entre (-5.55 à -2.77 eV), (-6.23 à -3.38 eV) et (-6.26 à -3.37 eV) pour $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$. En revanche, dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$, cette région est comprise entre (-5.81 à -2.86 eV), (-6.73 à -3.39 eV) et (-6.66 à -3.42 eV) pour $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement.

- La région des états p liants à l'énergie faible se compose également de différents pics des états Se-p et Te-p où leurs pics supérieurs correspondent aux énergies -4.75 et -4.25 eV respectivement pour $x = 0.03$, aux énergies -5.04 et -4.46 eV respectivement pour $x = 0.04$ et aux énergies -4.87 et -4.89 eV respectivement pour $x = 0.08$. Pour la cellule avec défaut, les pics supérieurs des états Se-p et Te-p pour $x = 0,03$ restent presque à la même contribution et aux énergies -5.63 et -4.16 eV respectivement, alors que les contributions Se-p et Te-p augmentent et leurs pics supérieurs correspondent à -5.69 et -6.2 eV respectivement pour $x = 0.04$ et pour $x = 0.08$ la contribution Se-p diminue et la contribution Te-p augmentent et leurs pics supérieurs correspondent aux énergies -5.63 et -4.73 eV respectivement. Tous ces pics pour nos systèmes existent dans la région qui contient les états impliqués dans la liaison intra-chaîne.

- La région des états p liants aux énergies supérieures est également constituée de différents pics où les pics les plus intenses des états Se-p et Te-p correspondent aux énergies -3.31 et -3.17 eV respectivement pour $x = 0.03$, -4.01 et -3.7 eV respectivement pour $x = 0.04$ et aux énergies -4.15 et -3.86 eV respectivement pour $x = 0.08$. Le défaut diminue la contribution de l'état Se-p mais n'affecte pas l'état Te-p. Leurs pics les plus intenses correspondent aux énergies -3.75 et -3.28 eV respectivement pour $x = 0.03$. Le défaut diminue les contributions Se-p et Te-p, leurs pics les plus intenses correspondent aux mêmes énergies -3.68 eV pour $x = 0.04$ et ces états restent presque à la même contribution et à la même énergie -3.94 eV pour $x = 0.08$. Les états décrits dans ce paragraphe participent aux liaisons inter-chaînes.

2- La région des états p non liants sont comprise entre (-2.68 à 0 eV), (-3.23 à 0 eV) et (-3.25 à 0 eV) pour $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, tandis que pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$, ces états sont comprises entre (-2.79 à 0 eV), (-3.39 à -0.07 eV) et (-3.35 à -0.07 eV) pour $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement. Les pics les plus intenses des états Se-p et Te-p correspondent aux énergies -1.67 et -0.61 eV respectivement où $x = 0.03$, -1.83 et -0.94 eV respectivement pour $x = 0.04$ et aux énergies -1.98 et -0.87 eV respectivement pour $x = 0.08$.

Le défaut diminue la contribution Se-p et augmente légèrement la contribution Te-p dont leurs pics les plus intenses correspondent aux énergies -0.18 et -0.3 eV respectivement pour $x = 0.03$ tandis qu'il augmente les contributions Se-p et Te-p dont leurs pics les plus intenses sont aux énergies -0.93 et -0.34 eV respectivement pour $x = 0.04$. D'une autre part, le défaut diminue ces contributions qui se positionnent aux énergies -0.35 et -0.93 eV pour $x = 0.08$.

La bande de conduction (La bande des états p anti-liants) se compose principalement par des contributions Se-p et Te-p, dont leurs pics les plus intenses sont aux énergies 2.93 et 2.27 eV respectivement pour $x = 0.03$, 2.08 et 2.09 eV respectivement pour $x = 0.04$ et aux énergies 1.75 et 2 eV respectivement pour $x = 0.08$. Le défaut change légèrement les contributions de ces états et leurs positions énergétiques pour les trois concentrations.

En conclusion, et à partir des paragraphes précédents, on constate qu'il y a un décalage d'énergie du $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ vers les basses énergies dans les différentes régions.

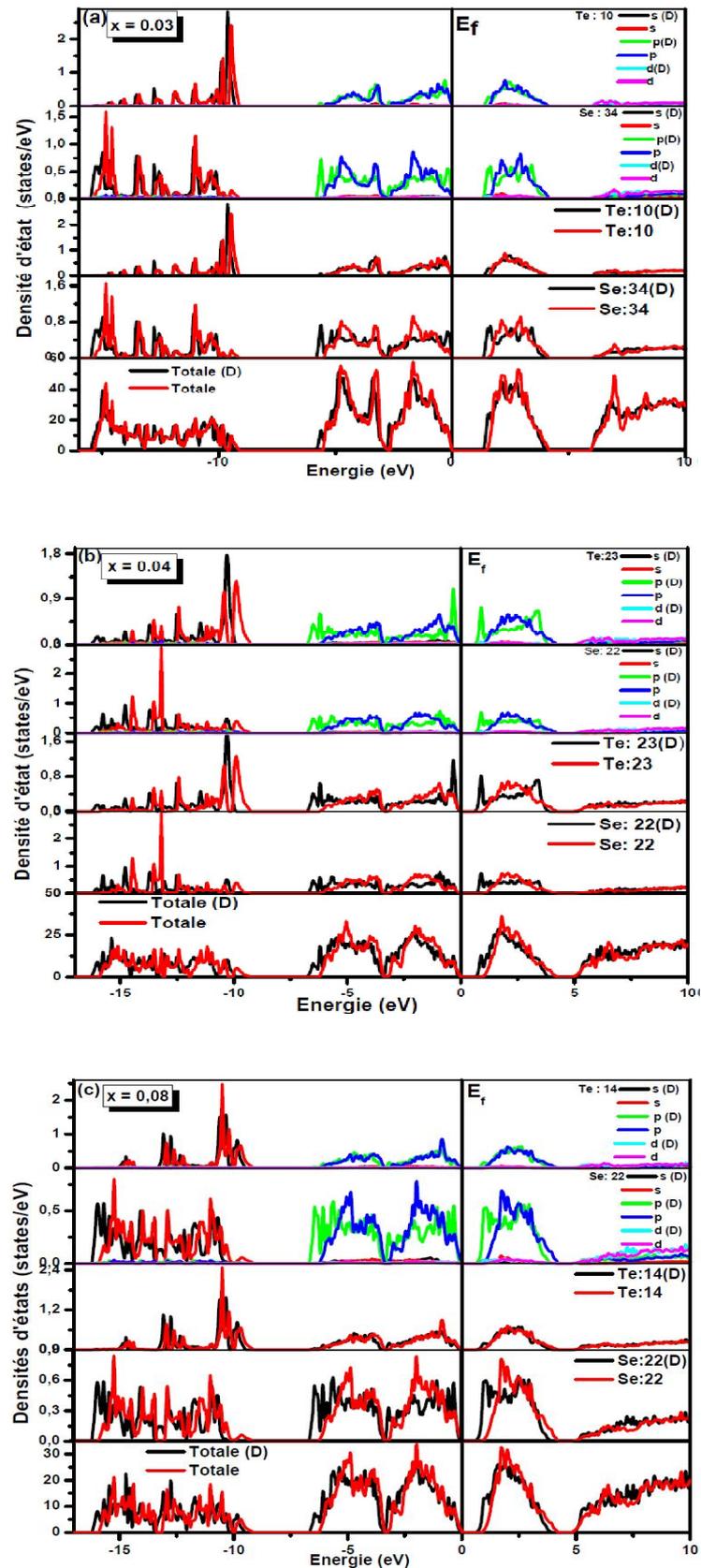


Figure III.18 : Densités d'états électroniques totale et partielle de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ superposé avec celles obtenus par $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ pour $x = 0.03$ (a), 0.04 (b) et 0.08 (c).

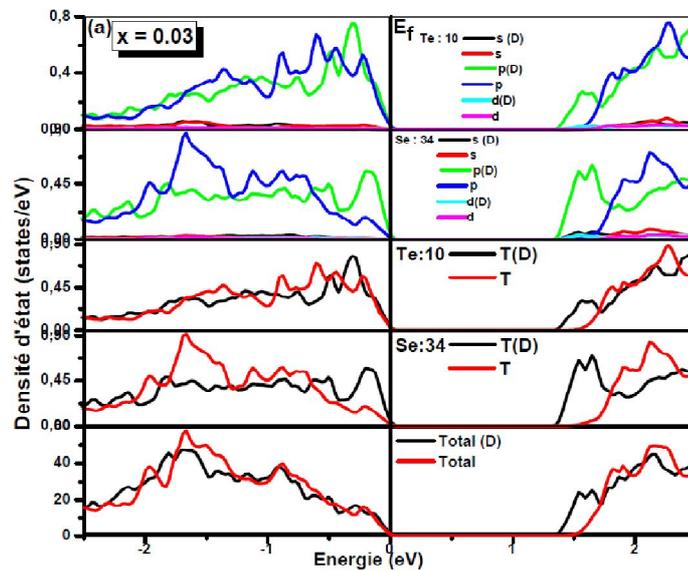
D'après la partie précédente, les systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ sont des semi-conducteurs dont les résultats du calcul GGA-mBJ de l'énergie de la bande interdite de nos systèmes sont présentés dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : Energies de bande interdite calculées (eV) des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ pour $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

<u><i>t-Se</i></u>		<u><i>t-Se_{1-x}Te_x</i></u>			<u><i>t-Se_{1-x}Te_x(D)</i></u>		
<i>Autres</i>	<i>Exp</i>	<i>Nos</i>	<i>Autres</i>	<i>Exp</i>	<i>Nos</i>	<i>Autres</i>	<i>Exp</i>
<i>calculs</i>		<i>calculs</i>	<i>calculs</i>		<i>calculs</i>	<i>calculs</i>	
1.52	1.85 ^a	$x = 0.03$	1.44	-	1.63 ^b	1.35	-
		0.04	0.98	-	1.61 ^c , 1.60 ^b	0.66	-
		0.08	0.92	-	-	0.68	-

^aRéf. [10-12], ^bRéf. [38], ^cRéf. [43].

Les valeurs des gaps d'énergies diminuent lorsque nous substituons l'atome Se par l'atome Te et lorsque nous augmentons la concentration de Te dans le système $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, cela est dû au fait que le Te a un gap très réduit devant le Se [44]. La figure III.19 montre le zoom du DOS dans le voisinage du gap pour les trois concentrations.



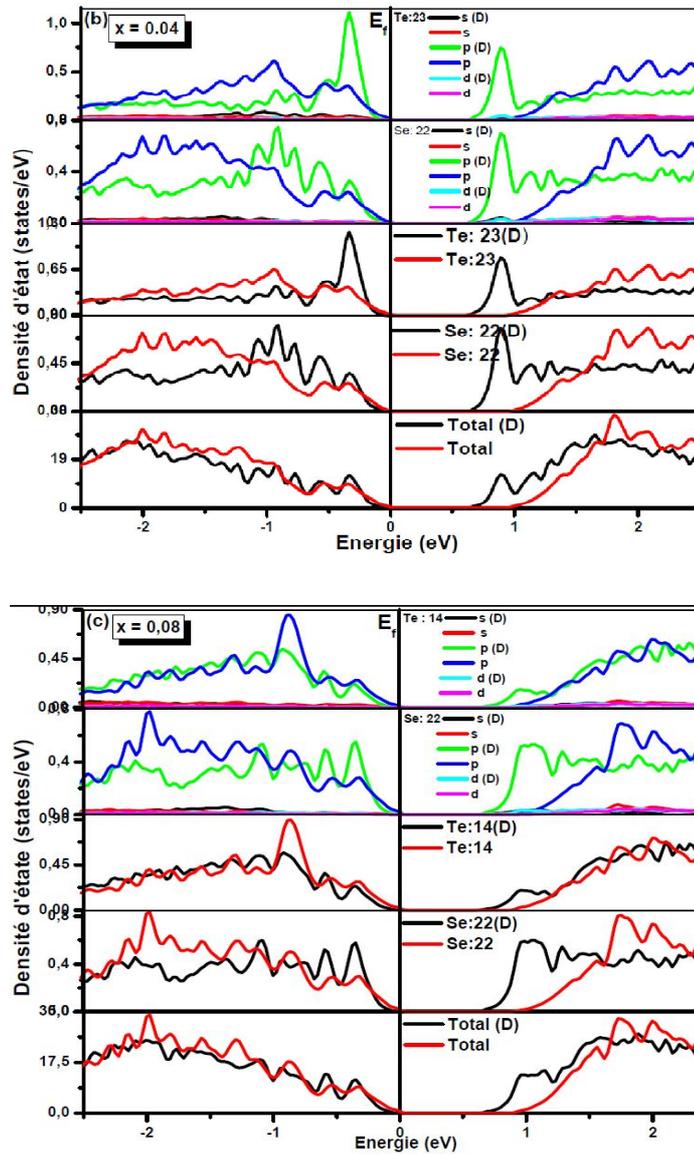


Figure III.19 : Densités d'états électroniques totale et partielle de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ superposé avec celles obtenus par $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ pour $x = 0.03$ (a), 0.04 (b) et 0.08 (c) dans la gamme d'énergie -2.5 à 2.5 eV.

On constate que les valeurs des gaps d'énergies obtenues par l'approximation GGA-mBJ sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales disponibles. Cette sous-estimation s'explique par une déficience connue de la DFT à prédire les états excités, qui est typique pour les composés chalcogènes comme mentionné dans les réf. [45-48]. Le gap pour $x = 0.03$ est plus proche de la valeur expérimentale [38] tandis que pour $x = 0.04$, il est plus petit que celui présentée dans les réf. [38, 43].

On mettant l'accent sur l'effet du défaut, il est remarquable que le gap de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ est inférieur d'environ 0.1, 0.31 et 0.24 eV pour $x = 0.03$, 0.04 et 0.08 respectivement par

rapport à $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ comme c'est bien clair dans la figure III.19. Ce comportement peut être compris du fait que lorsque nous changeons le sens de rotation dans la chaîne hélicoïdale nous mettons, localement, les paires isolées beaucoup plus proches les unes des autres que dans la configuration normale. Cette réduction de la distance entre les paires isolées, dans le voisinage du défaut, introduit une énergie de répulsion coulombienne supplémentaire dans le système et réduit ainsi le gap [14, 15].

En fait, ces états introduits par le défaut sont probablement localisés dans le gap pour former un niveau d'énergie de défaut comme c'est mentionné pour le Sélénium pur. Le comportement est le même ce qui laisse à croire que les alliages $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ont les mêmes défauts peu profonds près des bords de bandes que ceux dans le Sélénium, mis en évidence expérimentalement [15, 49] et par calcul dans cette thèse. Ces effets se répercutent directement sur les autres propriétés physiques du matériau comme on va le voir dans les propriétés optiques.

III.4.2.2.2 Densité de charge

Nous calculons et analysons la distribution de la densité de charge pour nos systèmes pour connaître l'effet de l'atome Te et le défaut sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes qui sont présentés dans la figure III.20. La figure III.20a et b illustre la distribution de la densité de charge de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ respectivement où $x = 0.03$ dans les plans $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ et (0001) .

À partir des contours des deux plans $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ et de l'échelle de la densité de charge de couleur $\Delta n(\mathbf{r})$, il est clair que la nature de la liaison intra-chaîne dans $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ est fortement covalente, de plus, la liaison inter-chaîne est de type Van der Waals. La aussi il apparaît clairement, qu'il n'y a pas d'effet du défaut dans ces plans. Bien que l'effet du défaut est clair dans la direction (0001) comme on peut le voir d'après les contours des deux composés, il existe deux types de liaisons différents; pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, la charge est distribuée autour des atomes, ce qui signifie que la liaison intra-chaîne est covalente, de plus, la liaison inter-chaîne est de type Van der Waals. D'autre part, $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ montre l'existence d'une répartition de charge entre les atomes des chaînes voisines ce qui indique que la liaison inter-chaîne, dans ce cas, a une composante covalente faible. On retrouve les mêmes résultats pour les systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.04$ et 0.08 .

À partir de l'échelle de la densité de charge de couleur $\Delta n(\mathbf{r})$, nous avons constaté que les deux plans $(10\bar{1}0)$ et $(01\bar{1}0)$ sont presque similaires, cela est dû à la nature du système. Pour ces plans, la force de liaison intra-chaîne organise dans les systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ comme

suit $x = 0.08 > x = 0.04 > x = 0.03$. Il semble que lorsque la concentration de Te augmente, la liaison intra-chaîne est plus forte [41, 50, 51].

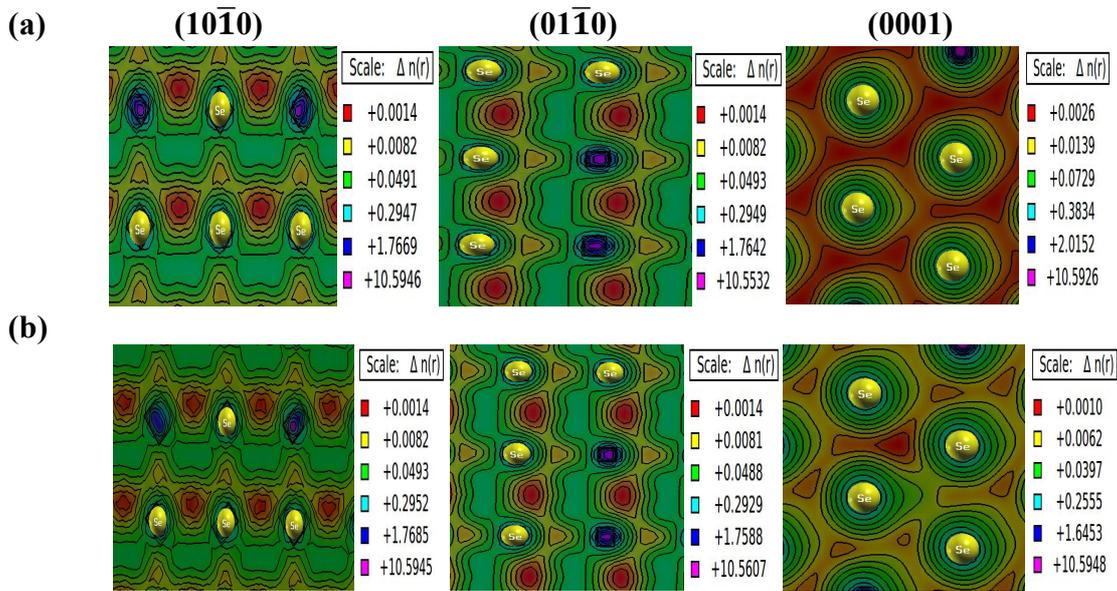


Figure III.20 : Densité de charge électronique obtenue dans les plans $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ et (0001) illustre en 2D où $x = 0.03$ pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ (a) et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ (b).

Pour plus d'informations, nous avons également tracé la distribution de la densité de charge du plan $(02\bar{2}0)$ comme indiqué sur la figure III.21a et b pour les systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ respectivement où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

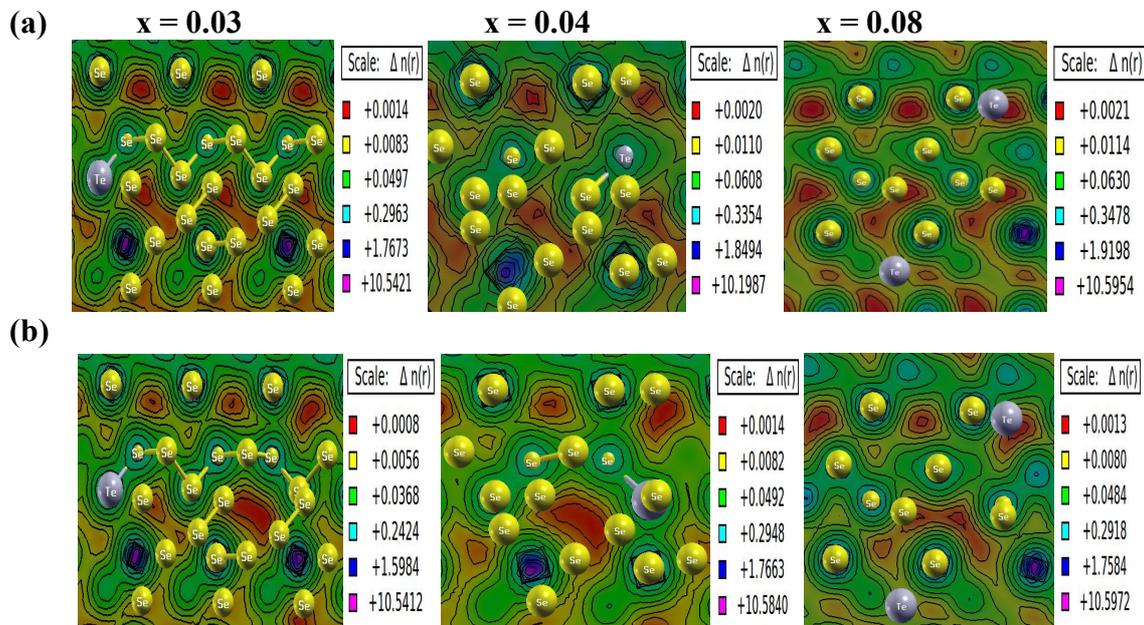


Figure III.21 : Densité de charge électronique obtenue dans le plan $(02\bar{2}0)$ illustre en 2D pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ (a) et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ (b) où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

On peut voir que :

- La distribution de la densité de charge des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 apparaît des propriétés presque similaires dans la topologie. On retrouve également la même chose pour les systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .
- La liaison intra-chaîne est fortement covalente.
- La liaison inter-chaîne est de type Van der Waals.

Dans le plan $(02\bar{2}0)$ des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$, on peut voir que la force de liaison intra-chaîne arrangée comme suit $x = 0.08 > x = 0.04 > x = 0.03$, cela correspond également à un autre résultat [41] et la force de liaison inter-chaîne arrangée comme suit $x = 0.03 > x = 0.04 > x = 0.08$; cela confirme que lorsque la concentration de Te augmente, la force de liaison intra-chaîne augmente et la force de liaison inter-chaîne diminue. En raison de notre défaut, l'ordre devient $x = 0.04 > x = 0.08 > x = 0.03$ pour la force de liaison intra-chaîne et $x = 0.03 > x = 0.08 > x = 0.04$ pour la force de liaison inter-chaîne.

D'après ce que nous avons vu dans l'étude des plans précédents des systèmes étudiés, on peut constater que nos systèmes ont une forte anisotropie qui favorise l'augmentation de la sensibilité optique pour eux et aussi l'atome Te n'a pas le même effet sur tous les plans.

III.4.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de nos systèmes sont interprétées par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Dans notre étude, la fonction diélectrique est calculée dans deux directions [$\epsilon^{xx}(\omega)$ et $\epsilon^{zz}(\omega)$] car le système $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ est un cristal anisotrope, qui a une structure hexagonale.

Les figures III.22a et b montrent la fonction diélectrique de la partie réelle et imaginaire respectivement des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ pour $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 . Il s'avère dans le système $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ que lorsque la concentration x augmente, la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique se déplace vers les énergies faibles. Ceci est évident suivant la diminution du gap avec x .

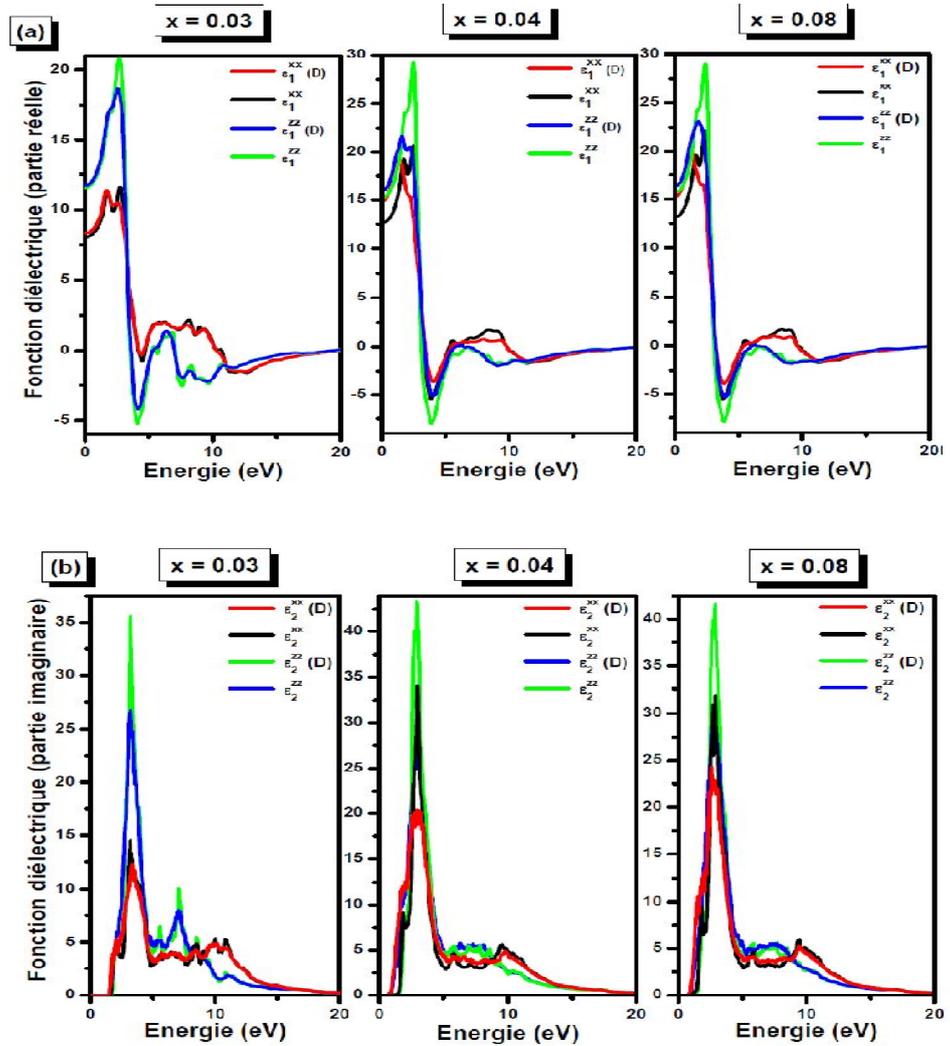


Figure III.22 : Variation de la partie réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique dans les polarisations zz et xx en fonction de l'énergie des $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(D)$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

De plus, la structure anisotrope de nos systèmes est plus évidente par les valeurs $\epsilon_1^{xx}(0)$ et $\epsilon_1^{zz}(0)$ (à une région d'énergie inférieure à environ 18 eV) où le composé $\epsilon_1^{zz}(0)$ est prédominant. En revanche, $\epsilon_1^{xx}(0)$ et $\epsilon_1^{zz}(0)$ augmentent en augmentant la concentration x dans nos systèmes. De plus, lors du passage de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ à $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(D)$, les composés $\epsilon_1^{xx}(0)$ et $\epsilon_1^{zz}(0)$ sont augmentés. En particulier, $\epsilon_1(\omega)_{\max}$ augmente lorsque la concentration x augmente sauf $\epsilon_1^{zz}(\omega)_{\max}$ de système $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$; lors du passage de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ à $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(D)$, les composés de $\epsilon_1(\omega)_{\max}$ et leurs énergies correspondantes sont diminués. Les valeurs des composés $\epsilon_1^{xx}(0)$, $\epsilon_1^{zz}(0)$, $\epsilon_1^{xx}(\omega)_{\max}$, $\epsilon_1^{zz}(\omega)_{\max}$ et des énergies correspondantes pour les systèmes sont présentées dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, valeurs maximales de $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ et leurs énergies correspondantes aux directions xx et zz des systèmes t-Se_{1-x}Te_x et t-Se_{1-x}Te_x(D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.

système	t-Se _{1-x} Te _x			t-Se _{1-x} Te _x (D)		
	0.03	0.04	0.08	0.03	0.04	0.08
x	0.03	0.04	0.08	0.03	0.04	0.08
$\epsilon_1^{xx}(0)$	8.07	12.64	13.23	8.35	14.90	15.24
$\epsilon_1^{zz}(0)$	11.58	15.28	15.73	11.73	15.98	16.37
$\epsilon_1^{xx}(\omega)_{\max}$	11.57	20.64	22.18	11.37	19.29	20.15
$\epsilon_1^{xx}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)	2.71	2.48	2.33	1.65	1.29	1.25
$\epsilon_1^{zz}(\omega)_{\max}$	20.71	29.12	28.94	18.59	21.69	23.04
$\epsilon_1^{zz}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)	2.68	2.48	2.39	2.56	1.59	1.85
$\epsilon_2^{xx}(\omega)_{\max}$	14.49	33.98	31.79	12.26	20.37	24.28
$\epsilon_2^{xx}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)	3.18	2.96	2.91	3.35	2.96	2.62
$\epsilon_2^{zz}(\omega)_{\max}$	35.63	43.33	41.36	26.82	28.52	29.94
$\epsilon_2^{zz}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)	3.19	2.91	2.89	3.21	2.96	2.82

Le tableau III-9 comprend également les valeurs des pics principaux de $\epsilon_2^{xx}(\omega)$, $\epsilon_2^{zz}(\omega)$ et leurs énergies correspondantes.

Lors du passage de t-Se_{1-x}Te_x à t-Se_{1-x}Te_x(D), $\epsilon_2^{zz}(\omega)_{\max}$ diminue, où leurs énergies correspondantes augmentent pour x = 0.03 et 0.04 et diminuent pour x = 0.08. De plus, pour t-Se_{1-x}Te_x(D), $\epsilon_2^{zz}(\omega)_{\max}$ augmente lorsque la concentration x augmente.

La figure III.23 montre le zoom de partie imaginaire de la fonction diélectrique. Il est évident que le point de départ de ces courbes du zéro glisse vers les énergies faible en fonction de x. ce comportement est lié à la diminution du gap. Il est aussi clair l'apparition d'une épaulement dans ces courbes, concernant les échantillons avec défauts, lors de ça croissance vers le premier maximum. Cette épaulement est reliée à la structure DOS autour du gap près des bords des bandes de valence et de conduction. Ces structures sont reliés aux défauts crée dans la cellule comme détaillé en haut.

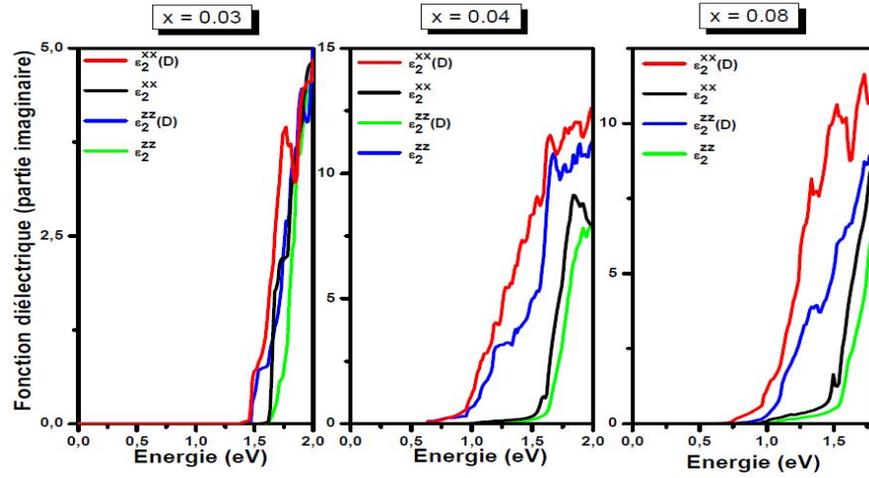


Figure III.23 : Le zoom de la partie imaginaire de la fonction diélectrique dans les polarisations zz et xx des t-Se_{1-x}Te_x et t-Se_{1-x}Te_x(D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.

Les figures III.24a et b montrent respectivement la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe pour t-Se_{1-x}Te_x et Se_{1-x}Te_x(D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.

Nous avons constaté que les valeurs $n(\omega)_{\max}$ des deux systèmes augmentent lorsque la concentration x est augmentée, tandis que leurs énergies correspondantes diminuent à l'exception de la composante $n^{zz}(\omega)_{\max}$ de t-Se_{1-x}Te_x. En raison du défaut, le spectre $n(\omega)$ se déplace vers des énergies faibles sauf que l'énergie de la composante $n^{zz}(\omega)_{\max}$ où x = 0.03 est déplacée vers une énergie élevée et les valeurs $n(\omega)_{\max}$ sont également diminuées. Nous avons répertorié les valeurs de $n(\omega)_{\max}$ pour les directions xx et zz et leurs énergies correspondantes dans le tableau III-10.

De plus, l'indice de réfraction statique $n(0)$ des directions xx et zz du t-Se_{1-x}Te_x sont 2.84 et 3.40 où x = 0.03, 3.56 et 3.91 où x = 0.04 et 3.64 et 3.965 où x = 0.08. En comparant ces valeurs avec les valeurs théoriques et expérimentales [33, 35-37] de t-Se, nous constatons que ces valeurs augmentent lorsque nous remplaçons l'atome Se par l'atome Te. Bien que le système t-Se_{1-x}Te_x ait de grande valeur d'indice de réfraction, cette caractéristique correspond à celle des verres chalcogénures qui ont également de grandes valeurs d'indice de réfraction [52, 53]. $n^{xx}(0)$ et $n^{zz}(0)$ augmente, également, pour t-Se_{1-x}Te_x(D), qui sont 2.89 et 3.42 où x = 0.03, 3.86 et 3.99 où x = 0.04 et 3.90 et 4.045 où x = 0.08.

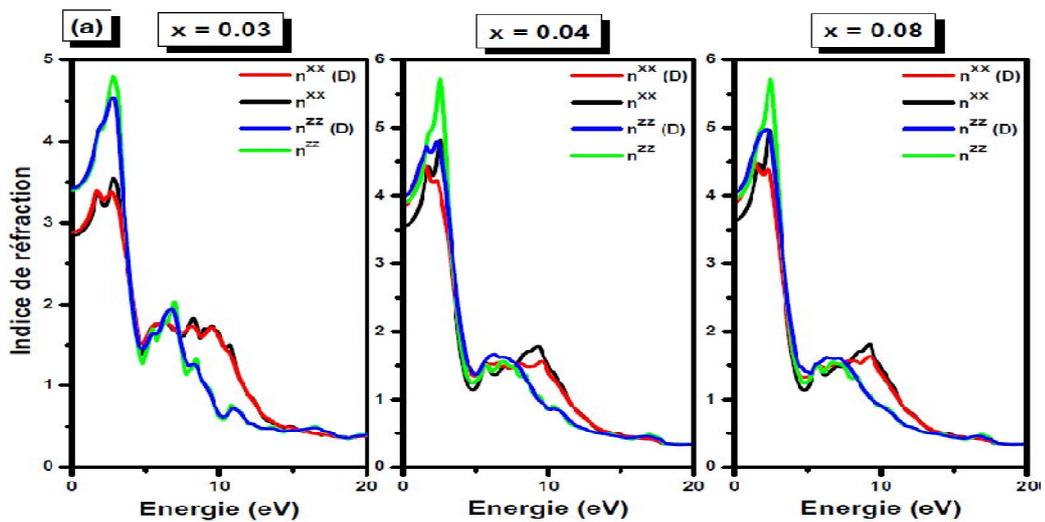
Les valeurs $n^{xx, zz}(0)$ de nos systèmes sont en bon accord avec $[\epsilon_1^{xx, zz}(0)]^{0.5}$, ceci indique la fiabilité de nos résultats.

Il apparaît que les valeurs de $n(\omega)_{\max}$ et $n(0)$ des directions xx et zz pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ sont augmentées lors de l'augmentation de x. Une autre recherche [54] a également indiqué que les valeurs de n des films $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ où $x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 1$ sont augmentées lors de l'augmentation de x.

Tableau III-10 : Valeurs maximales de $n(\omega)$ et $k(\omega)$ et leurs énergies
Correspondantes aux directions xx et zz des systèmes
 $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

système	$t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$			$t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$			
	x	0.03	0.04	0.08	0.03	0.04	0.08
$n^{xx}(\omega)_{\max}$		3.55	4.82	4.97	3.40	4.44	4.56
$n^{xx}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)		2.79	2.58	2.43	1.68	1.41	1.26
$n^{zz}(\omega)_{\max}$		4.81	5.73	5.72	4.54	4.81	4.97
$n^{zz}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)		2.79	2.54	2.49	2.81	2.32	2.20
$k^{xx}(\omega)_{\max}$		2.02	3.33	3.29	1.94	2.89	2.99
$k^{xx}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)		3.95	3.14	3.29	4.1	3.47	3.26
$k^{zz}(\omega)_{\max}$		3.29	2.9	3.91	3.08	3.27	3.39
$K^{zz}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)		3.57	3.47	3.12	3.69	3.52	3.32

D'après la figure III.24b, il est montré que le pic maximal du coefficient d'extinction et leurs énergies correspondantes du $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ ont le même comportement de $n(\omega)_{\max}$ pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$. En raison du défaut, $k(\omega)_{\max}$ se déplace vers des énergies élevées sauf que l'énergie du composante $k^{xx}(\omega)_{\max}$ où $x = 0.08$ est déplacée vers une énergie faible et les valeurs $k(\omega)_{\max}$ sont diminuées sauf la composante $k^{zz}(\omega)_{\max}$ où $x = 0.04$ est augmentée. Nous avons répertorié les valeurs de $k(\omega)_{\max}$ avec leurs composants ainsi que leurs énergies correspondantes également dans le tableau III-10.



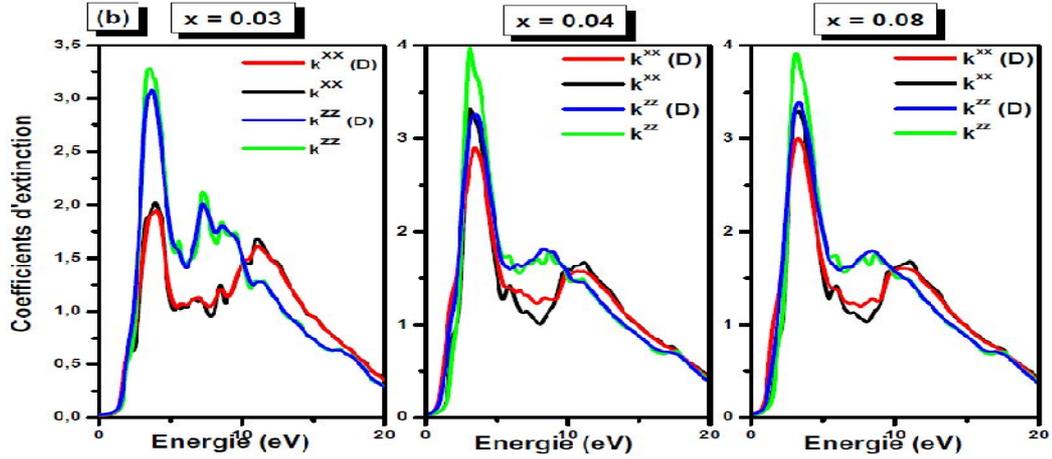


Figure III.24 : Variation de la partie réelle (a) et imaginaire (b) de l'indice de réfraction complexe dans les polarisations zz et xx en fonction de l'énergie des $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

Le spectre de réflectivité dans la figure III.25 montre de forts pics de $R_{xx}(\omega)$ et $R_{zz}(\omega)$ situés dans les gammes $8.79 \sim 20$ eV et $0 \sim 6.14$ eV où $x = 0.03$, $0 \sim 7.96$ eV et $0 \sim 6.5$ eV où $x = 0.04$ et $0 \sim 7.99$ eV et $0 \sim 6.48$ eV où $x = 0.08$ pour nos systèmes. Dans ces intervalles, les énergies des pics forts et ces réflectivités correspondantes sont regroupées dans le tableau III-11. Ce tableau comprend également les valeurs de la réflectivité statique $R(0)$.

Tableau III-11 : Réflectivité statique $R_{xx}(0)$ et $R_{zz}(0)$, valeurs maximales de réflectivité $R_{xx}(\omega)_{\text{max}}$, $R_{zz}(\omega)_{\text{max}}$ ainsi que les énergies correspondantes des $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

	t- $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$			t- $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$		
	0.03	0.04	0.08	0.03	0.04	0.08
$R^{xx}(0)$	23%	31%	32%	24%	35%	35%
$R^{zz}(0)$	29%	35%	36%	30%	36%	37%
$R^{xx}(\omega)_{\text{max}}$	44.3%	56.3%	56.5%	42.1%	51.3%	52.5%
$R^{xx}(\omega)_{\text{max}}$ à l'énergie (eV)	12.80	3.82	3.69	12.96	3.90	3.69
$R^{zz}(\omega)_{\text{max}}$	56.3%	61%	61.5%	54%	55.8%	56.5%
$R^{zz}(\omega)_{\text{max}}$ à l'énergie (eV)	4	3.94	3.88	3.88	3.79	3.62

$R(0)$ et $R(\omega)_{\text{max}}$ de nos systèmes augmentent avec l'augmentation de x , une autre recherche [54] a également indiqué que les valeurs de R des films $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ où $x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 1$ sont augmentées lors de l'augmentation de x . En revanche, les énergies correspondantes de $R(\omega)_{\text{max}}$ des systèmes diminuent avec l'augmentation de x . En particulier, lors du passage de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ à $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$, $R(0)$ augmente et $R(\omega)_{\text{max}}$ diminue. On peut noter que les spectres de $R(\omega)$ des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ diminuent significativement à partir des valeurs

énergétiques 11.84 et 11.94 eV où $x = 0.03$, 11.83 et 11.77 eV où $x = 0.04$ et 11.35 et 11.69 eV où $x = 0.08$.

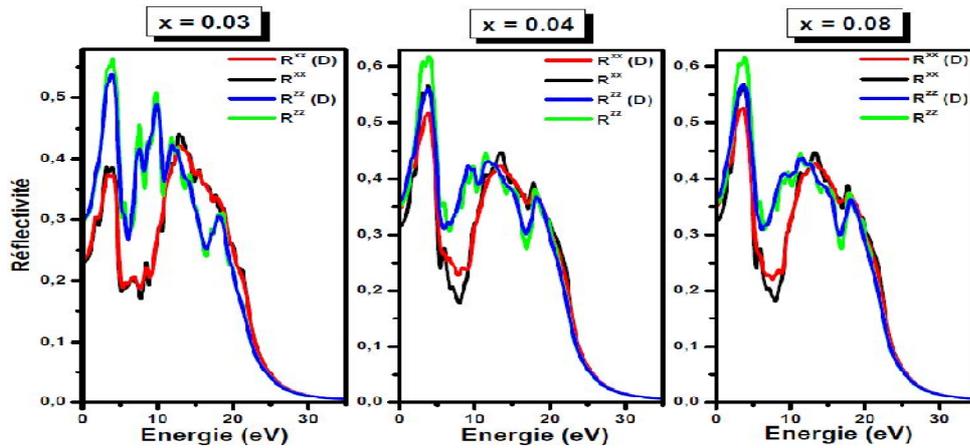


Figure III.25 : Variation de la réflectivité dans les polarisations zz et xx en fonction de l'énergie des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

Les énergies des pics les plus intenses se produisent à ~ 4 eV et à ~ 13 eV comme nous l'avons vu dans le tableau précédent. On remarque que ces deux énergies appartiennent à la région ultraviolette et donc nos composés peuvent servir comme matériaux possible pour les rayons ultraviolets.

Enfin, dans la figure III.26 nous présentons les courbes d'absorption dans les axes zz et xx en fonction de l'énergie, qui montrent qu'en augmentant le x , les principaux pics diminuent légèrement. Lors du passage de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ à $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$, nous avons constaté que les principaux pics sont également diminués légèrement comme on le verra dans le tableau III-12.

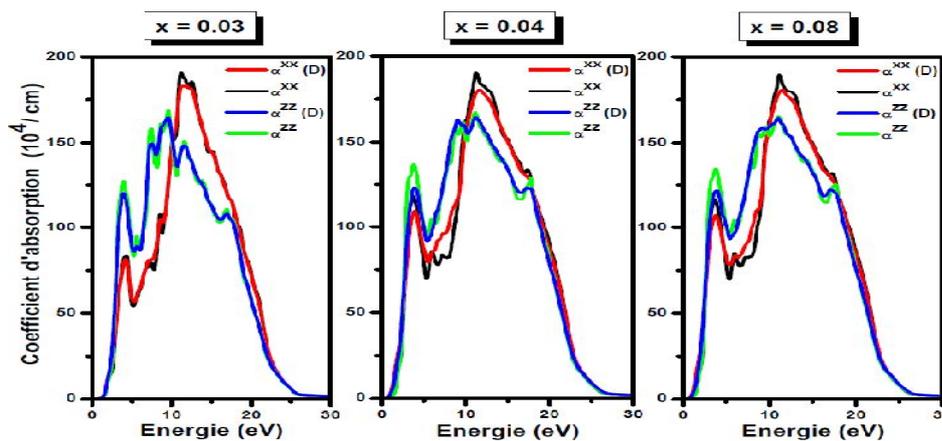


Figure III.26 : Variation du coefficient d'absorption dans les polarisations zz et xx en fonction de l'énergie des systèmes $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ et $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 .

Nous avons également calculé les bords d'absorption α_{xx} , α_{zz} et α , qui sont regroupées dans le tableau III-12. Les bords d'absorption $\alpha(\omega)$ sont proches de la bande interdite calculée.

Tableau III-12 : Valeurs maximales de $\alpha(\omega)$ ainsi que les énergies correspondantes dans les axes xx et zz, les bords d'absorption $\alpha(\omega)$ avec leurs composés ainsi que l'énergie de gap des t-Se_{1-x}Te_x et t-Se_{1-x}Te_x(D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.

	t-Se _{1-x} Te _x			t-Se _{1-x} Te _x (D)		
	0.03	0.04	0.08	0.03	0.04	0.08
$\alpha^{xx}(\omega)_{\max}$ ($10^4/\text{cm}$)	191.06	189.59	189.59	183.59	180.18	180.65
$\alpha^{xx}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)	11.16	11.23	11.09	11.87	11.68	11.53
$\alpha^{zz}(\omega)_{\max}$ ($10^4/\text{cm}$)	168.29	166.82	165.35	164.79	164.33	164.33
$\alpha^{zz}(\omega)_{\max}$ à l'énergie (eV)	9.5	11.15	11.02	9.5	11.23	11.02
$\alpha^{xx}(\omega)$ seuil d'énergie (eV)	1.39	1.3	0.99	1.29	0.72	0.82
$\alpha^{zz}(\omega)$ seuil d'énergie (eV)	1.4	1.31	0.89	1.39	0.83	0.72
$\alpha(\omega)$ seuil d'énergie (eV)	1.39	1.09	0.95	1.32	0.75	0.78
E_g	1.44	0.98	0.92	1.35	0.66	0.68

La figure III.27 montre le zoom du coefficient d'absorption. Dans ces figures on observe clairement la diminution du gap ainsi que l'épaule dans la gamme énergétique entre le bord d'absorption et les hautes absorptions. Ces épaules sont facilement explicables par les niveaux énergétiques reliés aux défauts introduits comme discuté en haut.

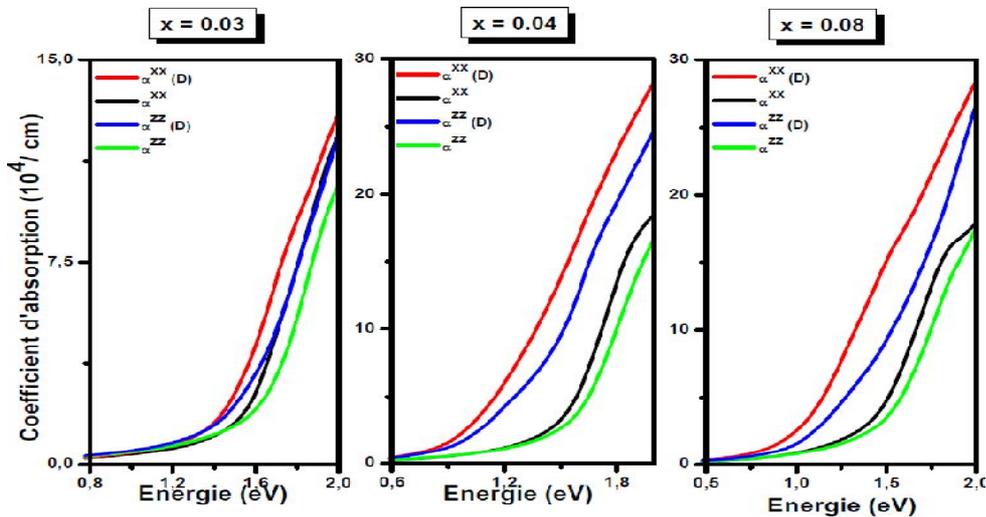


Figure III.27 : Le zoom du coefficient d'absorption dans les polarisations zz et xx des systèmes t-Se_{1-x}Te_x et t-Se_{1-x}Te_x(D) où x = 0.03, 0.04 et 0.08.

Références

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev B 42, 3060 (1975).
- [2] S. Cottenier, DFT and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, K.U. Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), (2002).
- [3] 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, Vienna, Austria (2008).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77: 3865-3868 (1996).
- [5] F. Tran, P. Blaha, Phys Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [6] F. D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [7] A. Darbandi, O. Rubel, J. Non-Cryst. Solids, 358, 2434 (2012).
- [8] H. E. Swanson, N. T. Gilfrich, G. M. Ugrinic. National Bureau of Standards Circular 539, Vol.5, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1955, p 54.
- [9] G. Tourand, Journal de Physique, 34 (10), pp.937-942 (1973).
- [10] R. Fischer, Phys. Rev. B, 5, 3087 (1972).
- [11] B. Moreth, Phys. Rev. Lett. 42, 264 (1979).
- [12] M. Takumi, Y. Tsujioka, N. Hirai, K. Yamamoto, K. Nagata, J. Phys.: Conf. Ser. 215, 012049 (2010).
- [13] M. Matsui, J. Phys. Chem. C, 118, 19294–19307 (2014).
- [14] C. K. Wong, G. Lucovsky, J. Bernholc, Journal of Non-Crystalline Solids 97–98, Part 2, (1987).
- [15] M. L. Benkhedir, M. Brinza, G. J. Adriaenssens, C. Main, J. Phys.: Condens. Matter 20, 215202 (2008).
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner. Phys. Rev. B 50, 13181 (1994).
- [17] J. D. Joannopoulos, M. Schluter, M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 11, 6 (1975).
- [18] I. Ono, P. C. Grekos, T. Kouchi, M. Nakatake, M. Tamura, S. Hosokawa, H. Namatame, M. Taniguchi, J. Phys.: Condens. Matter 8 (39), 7249–7261 (1996).
- [19] J. S. Tell, Phys. Rev. 104, 1760 (1956).
- [20] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Electrodynamics in Continuous Media, Pergamon Press, Oxford, (1960).
- [21] H. A. Kramers, Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, 333 (1956).
- [22] R. De. L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, 547 (1926).
- [23] L. Makinistian, E. A. Albanesi, Physical Review. B 74, 045206 (2006).

- [24] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [25] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag, 233 (1999).
- [26] S. M. Hosseini. Physica B 403, 1907 (2008).
- [27] D. Lee, A. M. Johnson, J. E. Zucker, C. A. Burrus, R. D. Feldman, R. F. Austin, IEEE Photon. Technol. Lett. 4, 949 (1992).
- [28] S. Tutihasi, I. Chen, Phys. Rev. 158 (3) 623-630.
- [29] P. Bammes, R. Klucker, E. E. Koch, T. Tuomi, phys. stat. sol. (b) 49, 561-570 (1972).
- [30] K. M. Wong, M. Irfan, A. Mahmood, G. Murtaza, Optik 130, 517 (2017).
- [31] R. S. Caldwell, H. Y. Fan, Phys. Rev. 114, 664 (1959).
- [32] V. Prosser, Czech, J. Phys. B 10, 306 (1960).
- [33] H. Gobrecht, A. Tausend, Z. Phys. 161, 205 (1961).
- [34] F. Eckart, W. Henrion, Phys. Status Solidi 2, 841 (1962).
- [35] M. Kastner, R. R. Forberg, Phys. Rev. Lett. 36, 740 (1976).
- [36] F. Nizzoli, edited by E. Gerlach, P. Grosse (Springer, Berlin, 1979).
- [37] A. G. Leiga, Journal of the Optical Society of America 7, 58 (1968).
- [38] I. Hadar, X. Hu, Z. Z. Luo, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, ACS Energy Lett. 4, 2137–2143 (2019).
- [39] A. Kokalj, Comput. Mater. Sci. 2003, 28, 155–168 Code available from <http://www.xcrysden.org/>.
- [40] C. Y. Yang, D. E. Sayers, M. A. Paesler, Journal of Non-Crystalline Solids 114, 67-69 (1989).
- [41] A. V. Kolobov, J. Tominaga, Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides, Springer Series in Materials Science 239.
- [42] N. Mehta, S. K. Agrahari, A. Kumar, Mater. Lett. 61, 837-841 (2007).
- [43] A. A. Bahishti, M. A. Majeed Khan, B. S. Patel, F. S. Al-Hazmi, M. Zulfequar, Journal of Non-Crystalline Solids 355, 2314–2317 (2009).
- [44] W. Beyer. H. Mell, J. Stuke, J. Phys. Status Solidi. (B). 45, 153 (1971).
- [45] A. H. Reshak, J. Chem. Phys. 124, 104707 (2006).
- [46] A. H. Reshak, S. Auluck, Phys. B (Amsterdam, Neth.) 388, 34–42 (2007).
- [47] A. H. Reshak, S. Auluck, Phys. B (Amsterdam, Neth.) 393, 88–93 (2007).
- [48] A. H. Reshak, D. Stys, S. Auluck, I. V. Kityk, Chem. Phys. 12, 2975– 2980 (2010).
- [49] F. Serdouk, M. L. Benkhedir, Physica B 459, 122–128 (2015).
- [50] P. Boolchand, P. Suranyi, Phys. Rev. B7, 57 (1973).

- [51] H. Thurn, J. Ruska, J. Non-Cryst. Solids 22, 331 (1976).
- [52] H. A. Abd El Ghani, M. M. Abd El Rahim, M. M. Wakkad, A. Abo Sehli, N. Assraan, Physica B 381, 156-163 (2006).
- [53] N. A. Hegab, M. A. Afifi, H. E. Atyia, A. S. Farid, J. Alloys Compd. 477, 925-930 (2009).
- [54] A. L. Dawar, I. C. Joshi, L. Narain, Thin Solid Films, 76, 113-117 (1981).

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons étudiés, par méthode *ab initio*, les propriétés structurales, électroniques et optiques du l'alliage binaires $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre travail est réparti en deux parties, la première concerne une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $t\text{-Se}$ et $t\text{-Se(D)}$.

Les résultats structuraux tels que le paramètre du réseau et les constantes de la chaîne hélicoïdale sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

L'étude des structures de bandes nous a permis de conclure que le gap reste indirecte après l'introduction du défaut, il est inférieur de 0.2 eV par rapport à celui de $t\text{-Se}$. Le défaut est un changement dans le sens de rotation de la chaîne.

On a calculé les densités d'états partielles et totales (PDOS et TDOS) des composés $t\text{-Se}$ et $t\text{-Se(D)}$. Les résultats obtenus de $t\text{-Se}$ sont en bon accord avec ceux d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Le calcul de la densité de charge électronique a montré que le cristal est anisotrope avec une liaison intra-chaîne covalente et une liaison inter-chaîne de type Van der Waals dans $t\text{-Se}$, tandis que dans le $t\text{-Se(D)}$ la liaison inter-chaîne acquière une composante faible. Les propriétés optiques sont calculées et présentés.

Dans la seconde partie, nous avons présenté une étude des alliages $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ avec différentes concentration ($x = 0.03, 0.04$ et 0.08).

Les calculs du paramètre de réseau et les constantes de la chaîne hélicoïdale pour différentes concentrations sont effectués et sont en bon accord avec les valeurs disponibles dans la littérature.

Le calcul des propriétés électroniques de $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x$ pour $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 montera que ceux-ci ont une topologie semblable au $t\text{-Se}$. La même étude est faite pour $t\text{-Se}_{1-x}\text{Te}_x(\text{D})$ où $x = 0.03, 0.04$ et 0.08 . Il a été montré que le gap diminue avec la croissance de x . L'introduction du défaut engendre une diminution du gap.

Les résultats électroniques et optiques obtenus pour le composé t-Se(D) et les alliages binaires t-Se_{1-x}Te_x(D) sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.

Cette étude nous a permis d'avoir une idée globale de certaines propriétés étudiées de t-Se_{1-x}Te_x. Alors en raison de l'absence de données expérimentales concernant cet alliage, ce travail sera certainement une contribution importante à la littérature.