

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

Département : Sciences de la matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique Appliquée

Présenté par :

BOUMAZA Nour El Imane

THEME

**Etude ab-initio des propriétés électroniques,
optiques et élastiques du composé ZnS et leur alliage.**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr	GUEDDOUH Ahmed	Président	MCA	Université de Laghouat
Mlle	ELHAMRA Fatima	Encadrante	MCB	Université de Laghouat
Mr	BOUROUROU Yahia	Examineur	MCA	Université de Laghouat

Année Universitaire 2021/2022.

Remerciement

Ce travail a été effectué au département de science de la matière, la faculté des sciences à l'université de Amar Telidji, Laghouat (UATL)

*Nous remercions notre encadreur **ELHAMRA Fatima** maitre de conférence classe B à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL), l'attention qu'il nous a apporté, et le cadre de travail qu'il nous a offert.*

Ainsi que pour sa méthodologie et ses conseils si précieux,

, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur **GVEDDOUH Ahmed** docteur à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL), pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **BOUROUROU Yahia** maitre de conférence à l'université Amar Telidji, Laghouat (UATL) pour avoir m'honoré et faire partie de mon jury.*

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mon père «Djilali »

A ma mère «Fatima

A mon beau-frère « Mohamed »

A mes sœurs par leur nom.

A mes amis,

A toute ma famille Boumaàza,

A mes collègues de la Promo 2022 du Master,

Et à tous ceux qui m'ont aidé et encouragé près ou de loin.

Boumaàza Nour El imane.

Table des matières

Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Abréviations	i
Liste des tableaux.....	v
Liste des Figures.....	vii
Introduction générale.....	1
Références	3

CHAPITRE I : Généralités sur le composé ZnS

I.1 Introduction	6
I.2 Généralités sur classification des matériaux	6
I.3 Le composé Sulfure de Zinc ZnS	7
I.4. Les avantages principaux de ZnS	7
I.5. Propriétés de composé binaire ZnS	7
I.5.1. Propriétés structurales	7
I.5.1.1 Phase Zinc-blende	8
I.5.1.2 Phase Würtzite	8
I.5.2. Propriétés électroniques	9
I.5.3. Propriétés optiques	9
I.5.4. Propriétés thermiques	10
I.6. Les applications de ZnS.....	10

I.7. L'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$	10
I.7.1. Généralités sur le composé BeS	11
I.8. Conclusion	12
Référence	13

CHAPITRE II : Aperçu sur le cadre théorique

II.1. Introduction	17
II.2. L'équation de Schrödinger	17
II.3. Approximations fondamentale	19
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)	19
II.3.2. Approximation de Hartree	19
II.3.2.2. Approximation de Hartree-Fock	20
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	20
II.4.2. Equations de Kohn et Sham	21
II.5. Le potentiel d'échange et de corrélation	22
II.5.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)	22
II.5.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	23
II. 6. L'auto-cohérence dans les calculs	23
II.7. Méthode de pseudo-potentiel	24
II.7. 1.Types de pseudo-potentiels	25
II.7.1.1. Pseudo-potentiel à norme conservée	25
II.7.1.2. Pseudo-potentiel de Vanderbilt (Ultrasoft) (USPP)	25
II.8. Méthode des ondes planes (PW)	26

II.8.1. Description du cristal	26
II.8.2. Théorème de Bloch	26
II.8.3. L'énergie centrique de coupure	27
II.8.4. Echantillonnage de la première zone de Brillouin	28
II.9. Code de calcul	28
II.10. Conclusion	29
Référence	30

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	34
III.2. Détails de calculs	34
III.3. Propriétés structurales	36
III.4. Propriétés électroniques	41
III.4.1. Structures de bandes	41
III.4.2. Densités d'états	43
III.5. Propriétés optiques	45
III.5.1. La fonction diélectrique	45
III.5.2. L'indice de réfraction	47
III.5.3. Le coefficient d'absorption	48
III.6. Propriétés élastiques	49
III.7. Conclusion	52
Références	54
Conclusion Générale	56
Résumé	

Abbréviations

Abréviations

Abréviations les plus couramment utilisées :

Généraux

- DFT: La théorie de la fonctionnelle de la densité.
- GGA: L'approximation gradient généralisée.
- E_{xc} : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlationenergy).
- LDA: Local Density Approximation.
- LSDA: Local Spin Density Approximation.
- PP: Pseudopotentiel (Pseudo-potential).
- PW: Onde plane (Plane Wave).
- ρ : La densité.
- CASTEP : (Cambridge Serial Total Energy Pckage
- E_{cut} : Energie de coupure (Cutoffenergy).
- N_{kpt} :Nombre de points d'échantillonnage de la première zone de Brillouin
- ZnS : Sulfure de zinc.
- x: Concentration

Paramètres structurels

- a : Paramètre de maille d'un cristal .
- EOS: Equation d'état (Equation of state).
- BFGS : Broyden-Fletcher Goldfarb-Shanno
- B : Module de la compressibilité.
- B' : Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité.
- V : Volume.

Paramètres électroniques

- E_g :Bande interdite (Energy band gap).
- DOS : densité d'états.

- PDOS : densité d'état partiel.

Paramètres optiques

- (ω) : Fonction diélectrique.
- $\epsilon_2(\omega)$: Partie imaginaire de la fonction diélectrique.
- $\epsilon(\omega)$: Partie réelle de la fonction diélectrique.
- α : Coefficient d'absorption.
- n : Indice de réfraction.

Paramètres élastiques

- C_{ij} : Tenseur des constantes élastiques.
- G : Module de cisaillement (Shear modulus).
- E : Module de Young (Young Modulus).
- σ : Coefficient de Poisson (Poisson coefficient).
- B/G : Rapport entre le module de compression et le module de cisaillement
- A : Facteur d'anisotropie Zener

Liste des figures

Liste des figures

CHAPITRE I : Généralités sur le composé ZnS

Figure I.1 : Structure des bandes d'énergie dans un isolant (a), un semi-conducteur (b) et un conducteur (c).....06

FigureI.2: Sulfure de zinc (ZnS) massif.....07

FigureI.3 : Structure Zinc Blende de ZnS.....08

FigureI.4 : Maille primitive de la phase B4 (wurtzite) ZnS.....08

Figure I.5 :Les structures de bande de ZnS dans les deux phases Zinc Blende et wurtzite ..09

Figure I.6 : Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence.....11

CHAPITRE II : Aperçu sur le cadre théorique

Figure II.1 :(a):système réel constitué de plusieurs électrons en interaction, (b) : système fictif constitué de plusieurs électrons non interagissant de même énergie et de même densité électronique que le système réel.....21

Figure II.2: Le cycle auto-cohérent de la résolution des équations de KS et DFT.....24

Figure II.3 : Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte $\psi(r)$ tous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\Psi^{ps}(\vec{r})$ et un pseudopotentiel $V_{ps}(r)$25

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure ($cut_{off}energy$).....35

Figure III.2 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie du nombre des points spéciaux.....35

Figure III.3 : Structures cristallographiques de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ **(a)** $x=0$ et **(b)** $x=0,25$...36

Figure III.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0$37

Figure III.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0,25$38

Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0,75$38

Figure III.7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=1$39

Figure III.8: Variation du paramètre de maille (a) de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x en Be.....39

Figure III. 9: Structure de bandes de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0$41

Figure III.10: Structure de bandes de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0,25$42

Figure III.11: Structure de bandes de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0,75$42

Figure III.12: Structure de bandes de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=1$43

Figure III.13: Densités d'états partielles de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0$44

Figure III.14: Densités d'états partielles de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0,75$44

Figure III.15: La partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$46

Figure III.16: La partie réelle de la fonction diélectrique de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$47

Figure III.17: L'indice de réfraction de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$48

Figure III.18: Le coefficient d'absorption de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$49

Liste des tableaux

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Généralités sur le composé ZnS

Tableau I.1 :contient de nombreuses propriétés du composé BeS.....12

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Tableau III.1 :Le paramètre de réseau (a) de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x en Be, comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.40

Tableau III.2 : Le module de compressibilité (B) et sa dérivée(B') de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x en Be, comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.40

Tableau III.3 : Gaps énergétiques del'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x , comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....43

Tableau III.4 :La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $0 \leq x \leq 1$ 49

Tableau III.5 :Les constants élastiques de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 1$).....50

Tableau III.6 : Les valeurs de $B, E, G, \sigma, B/G$, la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) et A de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 1$).....51

Introduction générale

Introduction générale

Pendant plus d'une décennie, les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Le sulfure de zinc (ZnS), en tant que semi-conducteur de type n à gap direct. Le sulfure de zinc a attiré, depuis des décennies, de plus en plus l'attention des chercheurs en raison d'une panoplie propriétés très intéressantes telles que : non toxique pour l'environnement[1], son indice de réfraction élevé (2,35) [2], bas cout [3], haute mobilité électronique [4] , ...etc. Le sulfure de zinc (ZnS) est utilisé dans plusieurs dispositifs d'optique et de photoniques [5, 6] comme la fabrication des diodes émettrices de lumière UV, les dispositifs photovoltaïques [2, 5] ...etc.

Les intérêts et objectifs de notre travail sont :

- ☞ De modifier les caractéristiques du matériau par addition à d'autres éléments du tableau périodique comme : Be
- ☞ Nous avons étudié l'effet de la concentration de Be($x = 0, 0.25, 0.75$ et 1) sur les propriétés structurales, électroniques , optiques et élastiques de $Zn_{1-x}Be_xS$

Les méthodes Ab-initio [7] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voire même dangereuse, destructive ou polluante [7].

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode du pseudopotentiel et ondes planes (PP-PW) [8] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [9, 10] , qui permet d'étudier les propriétés structurales (le paramètres de réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B')) , les propriétés électroniques (la structure de bandes et la densité d'états électronique partielle), les propriétés optiques (le coefficient d'absorption, les constants diélectrique et l'indice de réfraction) et les propriétés élastiques (les constantes élastique (C_{11} , C_{12} , C_{44}), le module de compression (B), le module cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ)) de composé ZnS et leur alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ dans la phase zinc blende.

Après cette introduction, le plan de travail que nous présentons notre travail selon les étapes suivantes :

- Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique de composé (ZnS) et des différentes propriétés qui les distinguent (propriétés structurales, électroniques et optiques etc...), et de leurs applications en nanotechnologie.
- Le deuxième chapitre, est consacré à la description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, les approximations utilisées pour traiter la partie échange et corrélation de l'énergie seront rappelées. Ensuite, nous présenterons la description le code de calcul CASTEP utilisés dans notre travail.
- Le troisième chapitre démontra nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques de composé ZnS et leur alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ dans la phase zinc blende et leurs comparaisons avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les résultats essentiels de ce travail.

Références

- [1] M. Lădar, E.-J. Popovici, I. Baldea, R. Grecu, E. Indrea, Studies on chemical bath deposited zinc sulphide thin films with special optical properties, *Journal of alloys and compounds*, 434 (2007) 697-700.
- [2] Y. Hsiao, T. Meen, L. Ji, J. Tsai, Y. Wu, C. Huang, Preparation of ZnS microdisks using chemical bath deposition and ZnS/p-Si heterojunction solar cells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013) 1403-1407.
- [3] A. Jrad, W. Naffouti, T.B. Nasr, N. Turki-Kamoun, Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition, *Journal of Luminescence*, 173 (2016) 135-140.
- [4] X. Fang, L. Wu, L. Hu, ZnS nanostructure arrays: a developing material star, *Advanced Materials*, 23 (2011) 585-598.
- [5] E.M. Nasir, Surface morphology and structural properties of ZnS and ZnS: Al thin films, *Int. J. Inno. Res. Sci. Eng. Tech*, 3 (2014).
- [6] C.-f. Wang, B. Hu, H.-h. Yi, W.-b. Li, Structure and photoluminescence properties of ZnS films grown on porous Si substrates, *Optics & Laser Technology*, 43 (2011) 1453-1457.
- [7] S. Ferahtia, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques semi-conducteurs dans des phases structurales différentes, in, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [8] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T. Arias, a.J. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of modern physics*, 64 (1992) 1045.
- [9] M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *Journal of physics: condensed matter*, 14 (2002) 2717.
- [10] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220 (2005) 567-570.

Chapitre 1

Généralités sur le composé ZnS

Chapitre 1

Généralités sur le composé ZnS

I.1. Introduction

I.2 Généralités sur les semi-conducteurs

I.2.1 Les semi-conducteurs

I.3. Définitions des matériaux étudiés

I.3.1. Définition de Sulfure de Zinc

I.4. Les avantages principaux de ZnS

I.5. Propriétés de composé binaire ZnS

I.5.1. Propriétés structurales

I.5.1.1 Phase Zinc-blende

I.5.1.2 Phase Würtzite

I.5.2. Propriétés électroniques

I.5.3. Propriétés optiques

I.5.4. Propriétés thermiques

I.6. Les applications de ZnS

I.7. L'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$

I.7.1. Généralités sur le composé BeS

I.8. Conclusion

I. 1. Introduction

Ce chapitre consiste en une étude bibliographique de composé (ZnS) et des différentes propriétés qui les distinguent (propriétés structurales, électroniques et optiques etc...), et de leurs applications en nanotechnologie.

I.2. Généralités sur classification des matériaux

Les matériaux sont classés en trois catégories selon leurs propriétés électriques : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. La figure (I.1) représente les Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux :

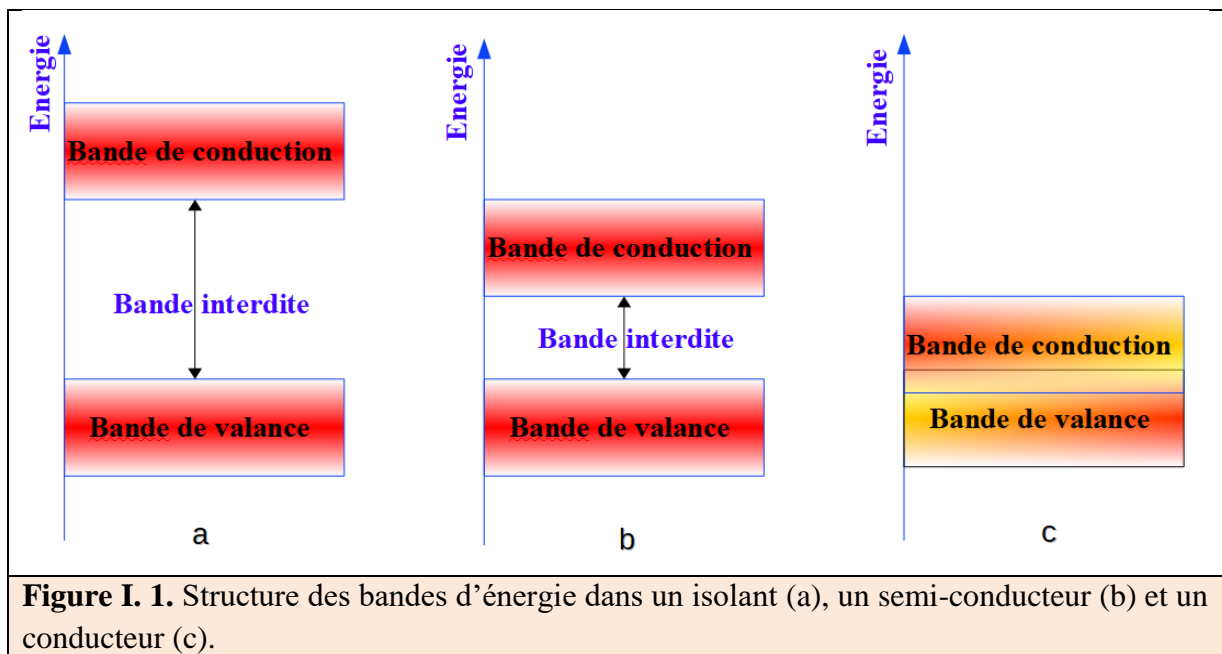


Figure I. 1. Structure des bandes d'énergie dans un isolant (a), un semi-conducteur (b) et un conducteur (c).

- ☞ Dans le cas des isolants, la bande de conduction est vide et le gap est grand.
- ☞ Un semi-conducteur est un isolant à température nulle. Cependant ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant, mais par l'agitation thermique, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction.
- ☞ Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent.

Pendant plus d'une décennie, les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV [1].

I.3. Le composé Sulfure de Zinc ZnS

Le sulfure de zinc est un composé inorganique avec la formule chimique du ZnS. Le ZnS est constitués du zinc qui se trouve dans la colonne II et d'un chalcogène de la colonne VI qui pourrait être S.



Figure I.2 : Sulfure de zinc (ZnS) massif [2]

I.4. Les avantages principaux de ZnS

- Non toxique pour l'environnement [3]
- Une énergie de liaison d'exciton relativement élevée (34 meV).
- Module de cisaillement très grand ~ 45.5 Gpa (indique la stabilité de cristal),
- Son indice de réfraction élevé (2,35) [4]
- Haute mobilité électronique [5]
- Haute constante diélectrique [6]
- Bas cout [7]

I.5. Propriétés de composé binaire ZnS

I.5.1. Propriétés structurales

Le composé ZnS cristallise dans la phase cubique Zinc-blende (la plus stable) et dans la phase hexagonale Würtzite .

I.5.1.1 Phase Zinc-blende

La maille conventionnelle de zinc blende contient quatre atomes de Zn^{2+} et quatre atomes de S^{2-} de groupe d'espace $F43m$ (n° 216).

Les atomes occupent des positions définies par les coordonnées :

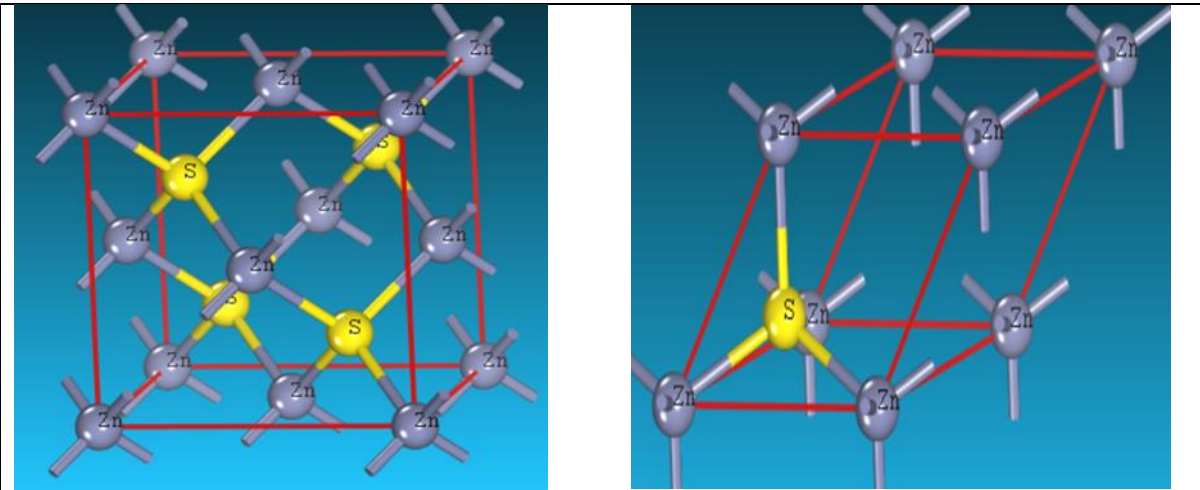
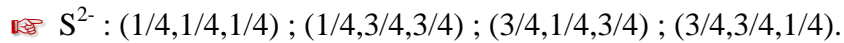
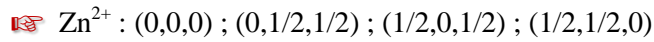


Figure I.3: Structure Zinc Blende de ZnS.

I.5.1.2 Phase Würtzite

La maille hexagonale primitive contient quatre atomes. Cette structure correspond au groupe d'espace $P63mc$ (N°186). Les positions des atomes sont :

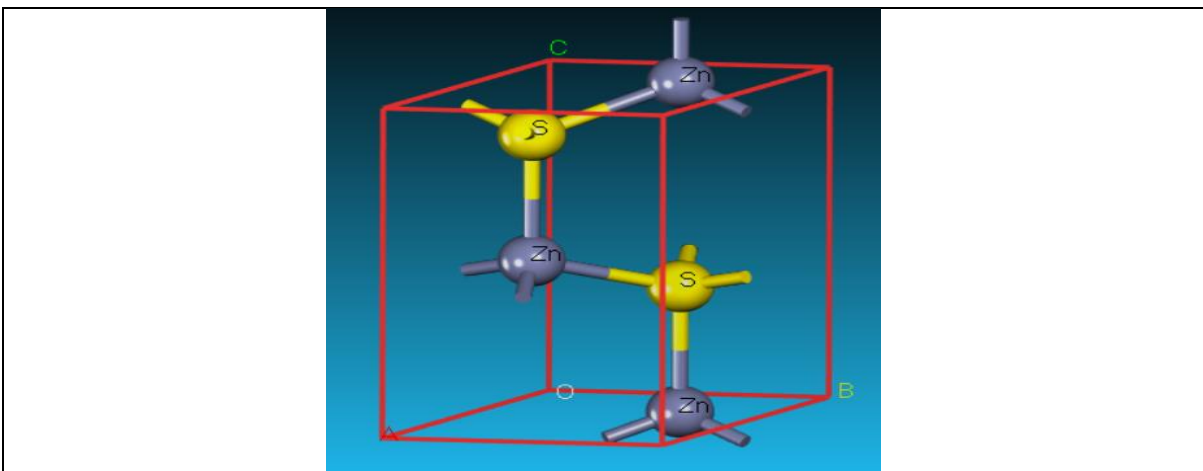
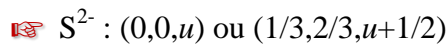
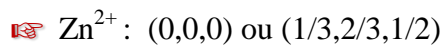


Figure I.4: Maille primitive de la phase B4(wurtzite) ZnS.

I.5.2. Propriétés électroniques

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n, qui est caractérisé par la forte concentration en électron qui est la conséquence de la grande conductivité des couches de sulfure pures [8]. Les structures de bande de ZnS sont représentées dans la **figure (I.5)**. Sur la figure (I.5), on peut constater que le ZnS est un semi-conducteur à gap direct suivant la direction ($G_v \rightarrow G_c$) car le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence (VBM) sont situés au point G dans les deux phases wurtzite et zinc blende.

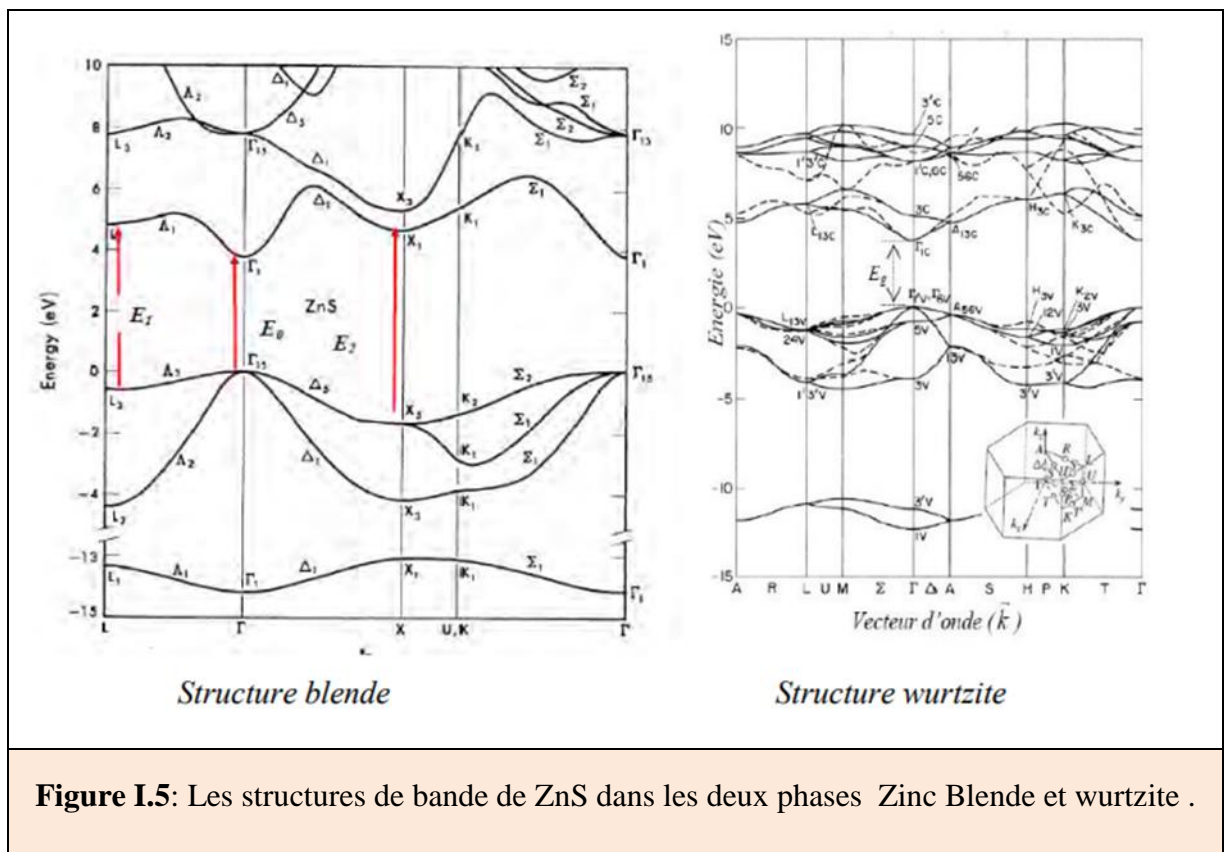


Figure I.5: Les structures de bande de ZnS dans les deux phases Zinc Blende et wurtzite .

I.5.3. Propriétés optiques

L'augmentation de l'énergie de gap du ZnS (3,65 eV), dû à la transparence optique de ce dernier dans les régions visible du spectre solaire, le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au-dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions entre 400 nm et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stœchiométrie [9]. L'indice de réfraction de rang ZnS est de 2.41 à 0.5 μm et 2.29 à 1.1 μm . Ces indices s'étalent avec sa transparence élevée, ce qui rend proche de l'idéal comme un antireflet.

I.5.4. Propriétés thermiques

Les paramètres thermiques de ce matériau qui déterminent son comportement en fonction de la température :

- Le coefficient de dilatation de ZnS est de $6,71 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10]
- La conductivité thermique de ZnS en couche mince est de l'ordre de $0,270 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [10].
- La capacité thermique obtenue dans le cas du ZnS massif, par S. Adachi et al [10] vaut $0,486 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

I.6. Les applications de ZnS

Le sulfure de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des nombreuses applications dans :

- La fabrication des diodes émettrices de lumière UV et les dispositifs photovoltaïques [11, 12].
- Capteurs à cristal photonique [13].
- Des dispositifs électroluminescents et photoluminescents [14, 15]
- Photocatalyseur [16].

I.7. L'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$

Le $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$ est un alliage de deux composés binaires ZnS et BeS. Il est obtenu en la substitution de Zinc (Zn) par Be. Le rôle du dopage consiste à modifier les caractéristiques du matériau comme par exemple contrôler la conductivité électrique du matériau.

L'élément Be est considéré comme un candidat prometteur :

- Pour augmenter l'énergie de gap.
- Il confère dureté et résistance mécanique grâce au caractère covalent de la liaison Be-chalcogène.
- Un comportement électronique remarquable est attendu pour l'alliage au niveau des propriétés électroniques puisque ZnX est à gap direct et BeX à gap indirect (X=S, Se, Te)
- La substitution de Zn par Be est accompagnée par une diminution du paramètre de réseau et une augmentation simultanée du gap.

Les propriétés physiques de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ sont obtenues par interpolation linéaire en utilisant celles de ZnS et BeS. Par exemple, le paramètre de maille (constante du réseau cristallin) de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ peut se déduire par interpolation linéaire en utilisant les paramètres de maille de ZnS et de BeS. Il est donné par la loi de Végard:

$$\alpha(Zn_{1-x}Be_xS) = x \cdot \alpha(BeS) + (1 - x) \cdot \alpha(ZnS) - (1 - x) \cdot x \cdot b$$

Ou :

- ➡ α : Etant une propriété physique quelconque ;
- ➡ x : Fraction moléculaire (la concentration) ;
- ➡ b : Le paramètre de courbure (bowing)

I.7.1. Généralités sur le composé BeS

Le composé BeS du groupe II-VI cristallise dans la phase zinc blende (B3, groupe spatial $\bar{F}43m$), la maille élémentaire est constituée de deux éléments, un de la colonne II (Be) et l'autre de la colonne VI (S). La maille conventionnelle de la structure zinc blende est représentée dans la figure I.6 [17]. Le paramètre de maille de BeS est égal 4.870 Å [18]. La configuration électronique de chacun des éléments qui composent notre composé BeS .

☞ **Be** : [He] $2s^2$

☞ **S** : [Ne] $3s^23p^4$

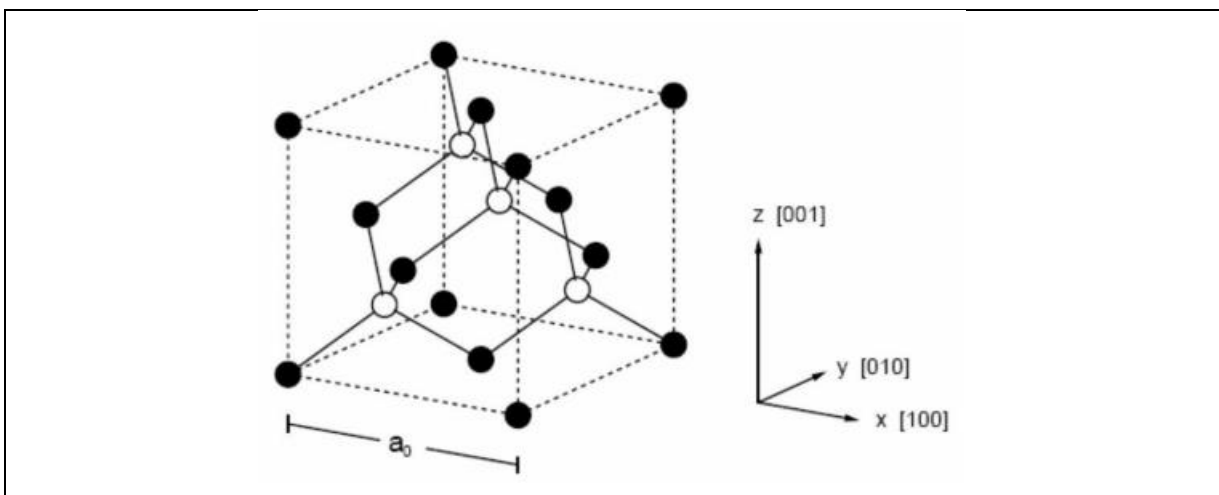


Figure I.6 : Structure cristalline zinc blende, les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre. Les liaisons tétraédriques entre premiers voisins sont représentées (Figure extraite de la référence [17]).

Nous résumerons certaines des caractéristiques du composé BeS dans le tableau (I.1)

Tableau I.1 : Quelques propriétés du composé BeS

Propriétés	Symbole	Valeur
Paramètres de maille	a	4.870 Å [18]
Largeur de la bande interdite	E_g (eV)	3.12 eV [19]
Constante diélectrique statique	$\epsilon_1(0)$	5.751 [20]
Indice de réfraction statique	$n(0)$	2.398[20]
Constants élastiques	C_{11}, C_{12} et C_{44}	$C_{11}= 184.0$ GPa [21] $C_{12}=58.4$ GPa [22] $C_{44}=92.7$ GPa [23]
Module de cisaillement	G	73 GPa [24]
Module d'Young	E	174 GPa[24]
Module de compressibilité	B	92.45 GPa [25]
Chaleur spécifique	C_v	43.3 J mol ⁻¹ K ⁻¹ [26]
Température de Debye	θ_D	791 K[26]

I.8. Conclusion

Nous avons cité les propriétés essentielles (structurales, électriques...etc) et nous avons parlé aussi des principaux avantages du ZnS. Ces propriétés de ZnS confèrent un intérêt particulier pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques ...etc.

Références

- [1] Z. ALI, thèse de doctorat, Etude des propriétés optoélectroniques et magnétiques du semiconducteur CdTe à désordre corrélé, in: Département de Génie Électrique, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2014.
- [2] <https://fr-academic.com/dic.nsf/frwiki/1581199>, in.
- [3] M. Lădar, E.-J. Popovici, I. Baldea, R. Grecu, E. Indrea, Studies on chemical bath deposited zinc sulphide thin films with special optical properties, *Journal of alloys and compounds*, 434 (2007) 697-700.
- [4] Y. Hsiao, T. Meen, L. Ji, J. Tsai, Y. Wu, C. Huang, Preparation of ZnS microdisks using chemical bath deposition and ZnS/p-Si heterojunction solar cells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013) 1403-1407.
- [5] X. Fang, L. Wu, L. Hu, ZnS nanostructure arrays: a developing material star, *Advanced Materials*, 23 (2011) 585-598.
- [6] S.W. Shin, S.R. Kang, K. Gurav, J.H. Yun, J.-H. Moon, J.Y. Lee, J.H. Kim, A study on the improved growth rate and morphology of chemically deposited ZnS thin film buffer layer for thin film solar cells in acidic medium, *Solar Energy*, 85 (2011) 2903-2911.
- [7] A. Jrad, W. Naffouti, T.B. Nasr, N. Turki-Kamoun, Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition, *Journal of Luminescence*, 173 (2016) 135-140.
- [8] M. Hernandez-Fenollosa, M. Lopez, V. Donderis, M. Gonzalez, B. Mari, J. Ramos-Barrado, Role of precursors on morphology and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1622-1625.
- [9] K. Iounes, mémoire de master, Caractérisation optique et photo-catalytique de ZnS dopé avec les terres rares, in: Département de Chime, Université A. MIRA - Bejaia, 2019.
- [10] S. Adachi, *Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors*, John Wiley & Sons, 2009.
- [11] K. Deepa, K. Preetha, K. Murali, A. Dhanya, A. Ragina, T. Remadevi, The effect of various complexing agents on the morphology and optoelectronic properties of chemically deposited ZnS thin films: a comparative study, *Optik*, 125 (2014) 5727-5732.
- [12] J.P. Borah, J. Barman, K. Sarma, Structural and optical properties of ZnS nanoparticles, *Chalcogenide Lett*, 5 (2008) 201-208.
- [13] S. Kawar, B. Pawar, Nanocrystalline grain size in ZnS thin films deposited by chemical bath technique, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21 (2010) 906-909.
- [14] M.S. Akhtar, M.A. Malik, S. Riaz, S. Naseem, Optimising conditions for the growth of nanocrystalline ZnS thin films from acidic chemical baths, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 292-297.
- [15] L. Wang, J. Dai, X. Liu, Z. Zhu, X. Huang, P. Wu, Morphology-controlling synthesis of ZnS through a hydrothermal/solvothermal method, *Ceramics International*, 38 (2012) 1873-1878.
- [16] R. Sahraei, A. Daneshfar, A. Goudarzi, S. Abbasi, Majles Ara MH, Rahimi F, *J. Mater. Sci Mater. Electron*, 24 (2013) 260.
- [17] N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia), Google Scholar, (1976) 404.
- [18] C. Narayana, V. Nesamony, A. Ruoff, Phase transformation of BeS and equation-of-state studies to 96 GPa, *Physical Review B*, 56 (1997) 14338.
- [19] F.E.H. Hassan, H. Akbarzadeh, Ground state properties and structural phase transition of beryllium chalcogenides, *Computational Materials Science*, 35 (2006) 423-431.

- [20] S. Chattopadhyaya, U. Sarkar, B. Debnath, M. Debbarma, D. Ghosh, S. Chanda, R. Bhattacharjee, Structural, elastic and optoelectronic characteristics of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ and $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ alloys-a density functional based FP-LAPW study, *Computational Condensed Matter*, 20 (2019) e00384.
- [21] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, Elastic constants and electronic structure of beryllium chalcogenides BeS, BeSe, and BeTe from first-principles calculations, *Physical Review B*, 55 (1997) 14043.
- [22] X. Ji, Y. Yu, J. Ji, J. Long, J. Chen, D. Liu, Theoretical studies of the pressure-induced phase transition and elastic properties of BeS, *Journal of alloys and compounds*, 623 (2015) 304-310.
- [23] L. Guo, G. Hu, S. Zhang, W. Feng, Z. Zhang, Structural, elastic, electronic and optical properties of beryllium chalcogenides BeX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) with zinc-blende structure, *Journal of alloys and compounds*, 561 (2013) 16-22.
- [24] S. Laref, A. Laref, Thermal properties of BeX ($X = \text{S}, \text{Se}$ and Te) compounds from ab initio quasi-harmonic method, *Computational Materials Science*, 51 (2012) 135-140.
- [25] K. Hacini, S. Ghemid, H. Meradji, F.E.H. Hassan, Theoretical study of structural, electronic and thermal properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$ ternary alloy, *Computational Materials Science*, 50 (2011) 3080-3084.
- [26] B. Iyozzor, M. Babalola, E. Aigbekaen, Ab initio calculation of the structural, mechanical and thermodynamic properties of beryllium sulphide (BeS), *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 22 (2018) 41-46.

Chapitre 2

Aperçu sur le cadre théorique

Chapitre 2

Aperçu sur le cadre théorique

I.1. Introduction

II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin

II.3. Approximations fondamentales

II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

II.3.2. Approximation de Hartree

II.3.2.2. Approximation de Hartree-Fock

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

II.4.2. Equations de Kohn et Sham

II.5. Le potentiel d'échange et de corrélation

II.5.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

II.5.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

II. 6. L'auto-cohérence dans les calculs

II.7. Méthode de pseudo-potentiel

II.7. 1.Types de pseudo-potentiels

II.7.1.1. Pseudo-potentiel à norme conservée

II.7.1.2. Pseudo-potentiel de Vanderbilt(Ultrasoft) (USPP)

II.8. Méthode des ondes planes (PW)

II.8.1. Description du cristal

II.8.2. Théorème de Bloch

II.8.3. L'énergie centrique de coupure

II.8.4. Echantillonnage de la première zone de Brillouin

II.9. Code de calcul

II.10. Conclusion

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, dépendant essentiellement de l'élaboration d'un ensemble de techniques d'approximation, pour résoudre l'équation de Schrödinger. On va représenter aussi le pseudo-potentiel et brièvement le code CASTEP à la fin de ce chapitre.

II.2. Équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Pour décrire les propriétés des électrons dans un cristal il faut résoudre l'équation de Schrödinger appropriée [1]

$$\widehat{H}_T \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (\text{II. 1})$$

Ou :

- ☞ \widehat{H}_T : L'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps;
- ☞ $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$: La fonction d'onde de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques en fonction du temps
- ☞ $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$: Les coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit comme suit :

$$\widehat{H} \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II. 2})$$

Où :

- ☞ E : représente l'énergie totale du système.

On définit un Hamiltonien général comme :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_n + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{nn} \quad (\text{II. 3})$$

Où :

$$1. \widehat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (\text{II. 4})$$

est l'énergie cinétique totale des électrons .

$$2. \widehat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 5})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$3. \hat{T}_n = \sum_{I=1}^n -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (\text{II. 6})$$

est l'énergie cinétique totale des noyaux.

$$4. \hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^n \sum_{J \neq I}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II. 7})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$5. \hat{V}_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 8})$$

est l'énergie potentiel de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

L'expression de l'opérateur hamiltonien totale :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_{I=1}^n \nabla_I^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^n \sum_{J \neq I}^n \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ & + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_i} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (\text{II. 9})$$

Où :

- ☞ \hbar : La constante de Planck h divisée par 2π ;
- ☞ m : La masse de l'électron ;
- ☞ r_{ij} : La distance entre l'électron i et l'électron j ;
- ☞ M : La masse du noyau ;
- ☞ R_{IJ} : La distance entre les centres des noyaux I et J ;
- ☞ Z_I, Z_J : Les nombres atomiques des noyaux I et J .
- ☞ ∇ : le laplacien de l'^{ième} particule (électron ou noyau) défini de la manière suivante :

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial^2 x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z_i^2} \quad (\text{II. 10})$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II. 11})$$

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à dire avec: $\hbar, m, e = 1$, m étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à 1).

\hat{H} peut s'exprimer d'une façon simple :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^n \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^n \sum_{I \neq J}^n \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.12})$$

II.3. Approximations fondamentales

II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Selon Born et Oppenheimer [2] l'équation de Schrödinger peut être simplifiée du faite que la masse des électrons est très faible (négligeable) devant celle des noyaux. L'énergie cinétique des noyaux et ainsi négligée et l'énergie d'interaction des noyaux deviennent constante. Le système en deux sous-systèmes séparés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \Psi_n(\vec{R}) \quad (\text{II.13})$$

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

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.14})$$

L'Hamiltonien est réécrire sous cette forme :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.15})$$

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{\text{sys}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II.16})$$

Cette approximation ne suffit pas à résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électrons-électrons. Pour remédier à ce problème d'autres approximations ont été effectuées.

II.3.2. Approximation de Hartree

Hartree [3] considère que chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (\text{II.17})$$

L'équation de Schrödinger mono-électronique dans l'approche de Hartree s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \phi_i(\vec{r}) = E \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Où :

☞ $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$: Le potentiel de l'interaction noyau-électron.

☞ $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$: Le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

L'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \quad (\text{II.19})$$

II.3.2.2. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree néglige les effets d'échange-corrélation. Pour corriger ce défaut, 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 [5] qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi_{DS} = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.20})$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation (N : le nombre d'électrons)

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La méthode (DFT) [6-8] prend la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ comme une variable principale. C'est une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [9] et de Fermi [10]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [11].

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11].

a. **Premier théorème 01**

L'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, telle que :

$$E[\rho] = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 21})$$

b. **Deuxième théorème 02:**

Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \text{Min}E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 22})$$

II.4.2. Equations de Kohn et Sham

L'idée générale de Kohn et Sham [12] est de remplacer le système de N particules réelles en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) que peut être étudié facilement, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans le système fictif.

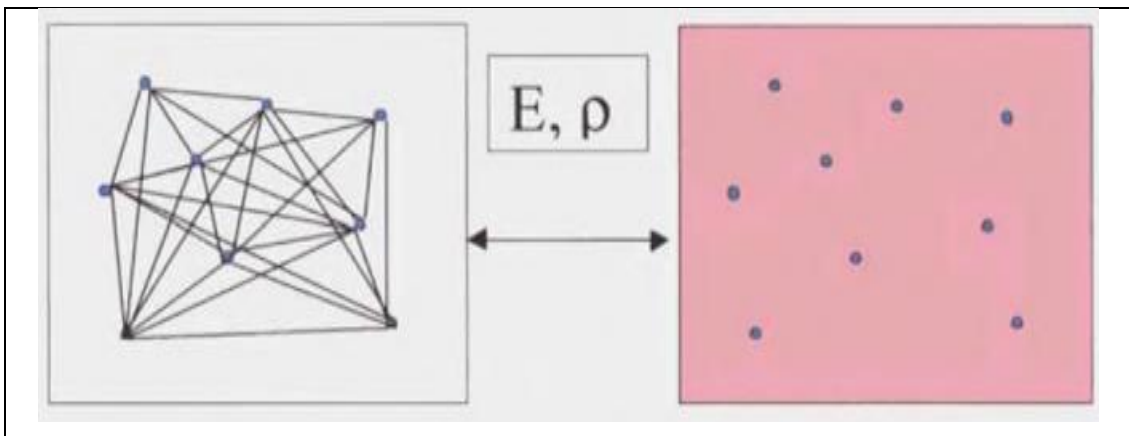


Figure II.1 : (a) : système réel constitué de plusieurs électrons en interaction, (b) : système fictif constitué de plusieurs électrons non interagissant de même énergie et de même densité électronique que le système réel

Kohn et Sham ont décrit l'énergie totale pour un système électronique comme suit :

$$E[\vec{r}] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 23})$$

Où :

- ☞ $T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique des électrons sans interaction
- ☞ $E_H[\rho(\vec{r})]$: L'énergie de Hartree.
- ☞ $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange et de corrélation.
- ☞ $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: Le potentiel externe du aux noyaux atomiques.

L'équation de Schrödinger selon Kohn et Sham est écrite comme suit :

$$\left[\underbrace{-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})}_{H^{KS}} \right] |\phi_i\rangle = \varepsilon_i |\phi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \quad (\text{II. 24})$$

Où :

- ☞ $V_{ext}(\vec{r})$: Le potentiel externe du aux noyaux atomiques.
- ☞ $V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree
- ☞ $V_{xc}(\vec{r})$: Le potentiel d'échange et de corrélation, obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité.

On peut réécrire l'équation sous la forme:

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II. 25})$$

Avec,

Le potentiel effectif de Kohn et Sham $V_{eff}(\vec{r})$ est défini par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II. 26})$$


II.5. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux: (L(S)DA), (GGA) et (LDA+U) ...etc.

II.5.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la Densité Locale connue sous le nom de (LDA) (Local Density Approximation) [13] est basée sur le modèle du gaz uniforme (homogène) d'électrons. La densité d'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II. 27})$$

 ε_{xc}^{hom} : est la densité homogène d'un gaz d'électrons

Il existe également une version la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique sous le nom de LSDA (Local Spin Density Approximation).

Dans plusieurs cas, la (LDA) a donné des résultats fiables dans les systèmes inhomogènes la densité électronique varie comme pour les structures ioniques ou moléculaires par exemple . Sur cette base, nous devons utiliser une autre approximation qui prend en compte cette variation

II.5.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [14] apporte une amélioration par rapport à la LDA. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.


$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II. 28})$$


II. 6. L'auto-cohérence dans les calculs

La résolution de l'équation (II.25) de Kohn et Sham se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (II.2). Le cycle auto-cohérent commence par l'injection d'une densité de départ $\rho^{in}(r)$ qui permet de calculer le potentiel de Kohn-Sham (V_{KS}). Le calcul de ce dernier facilite la résolution de l'hamiltonien, qui nous donne l'énergie. On calcule une nouvelle densité ρ_{out} . Si le critère de convergence est satisfait, le calcul s'arrête et on peut déterminer les propriétés du matériau. Sinon, on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités (entrée ρ^{in} et sortie ρ_{out}) suivant cette relation :

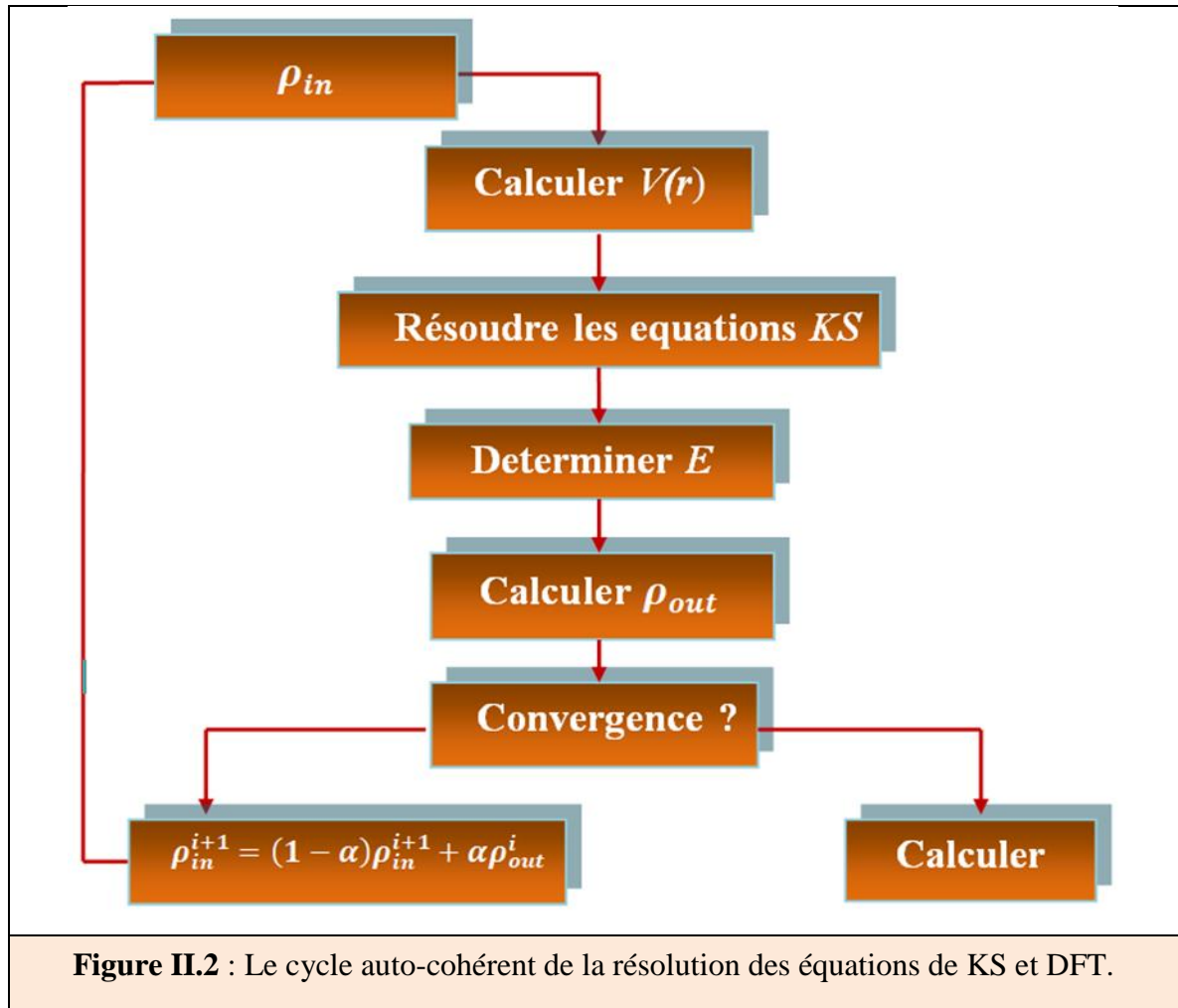
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^{i+1} + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 29})$$

Avec :

 i : représente la 1^{ème} itération.

 α : un paramètre de mixage.

La procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



II.7. Méthode de pseudo-potentiel

Il y a plusieurs méthodes basées sur la DFT pour calculer les propriétés physiques des solides :

- ☞ L'approximation «tous électrons »;
- ☞ L'approximation de pseudo-potentiels.

Nous avons principalement utilisé : L'approche ondes planes- pseudo potentiels .

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis [15].

Il existe trois grands types de pseudo-potentiels:

- ☞ Le pseudopotentiel "dual-space Gaussian" a été proposé par Goedecker et al. [16, 17];
- ☞ Le pseudo-potentiel à norme conservée a été donné par Hamman et al [18];
- ☞ Le pseudo-potentiels ultra-doux a été introduit par Vanderbilt [19].

II.7. 1.Types de pseudo-potentiels

II.7.1.1. Pseudo-potentiel à norme conservée

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée ont été proposées par Hamann et al. en 1979[18]. Ce pseudopotentiel doit satisfaire quatre propriétés :

1. Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs : calcul avec tous les électrons et calcul avec le pseudopotentiel correspondent à la même valeur propre de la configuration atomique de référence
2. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques au-delà du rayon de coupure r_c (figure II.3) :

$$\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) \quad \text{pour } (r > r_c) \quad (\text{II.30})$$

3. Les dérivées logarithmiques au rayon des deux types de fonctions d'onde : exacte et pseudisée doivent être identiques :

$$\left. \frac{\partial \ln \Psi(\vec{r})}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial \ln \Psi^{ps}(\vec{r})}{\partial r} \right|_{r=r_c} \quad (\text{II.31})$$

4. Propriété de la conservation de la norme :

$$\langle \Psi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle = \langle \Psi^{ps}(\vec{r}) | \Psi^{ps}(\vec{r}) \rangle \quad (\text{II.32})$$

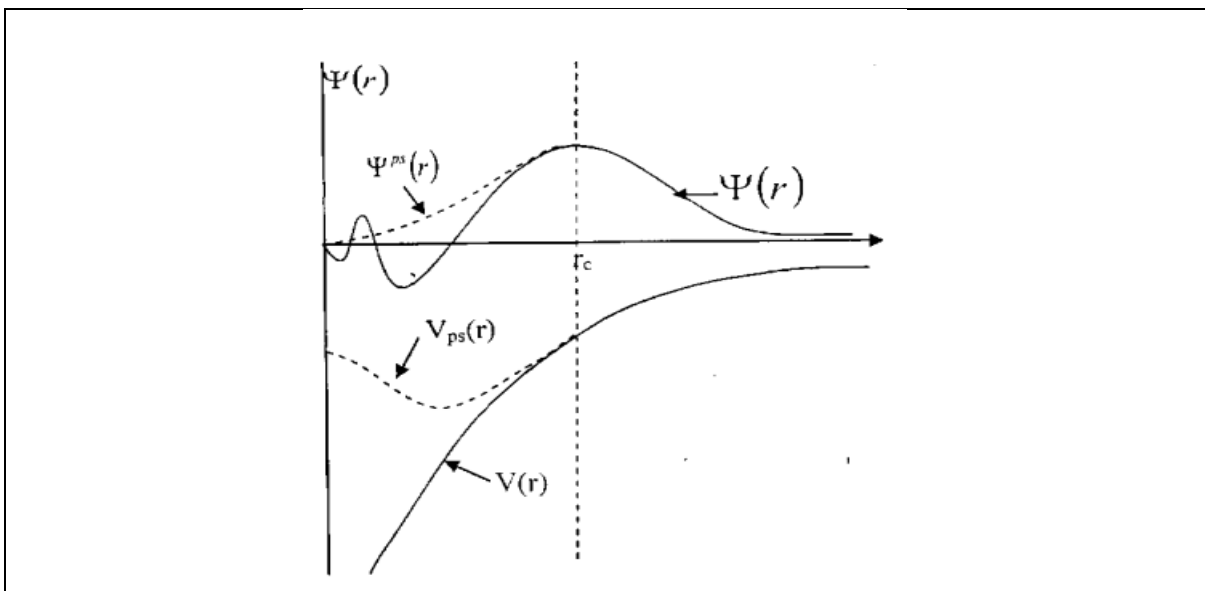


Figure II.3: Représentation du remplacement d'une fonction d'onde exacte $\psi(r)$ tous électrons et du potentiel associé $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\psi^{ps}(\vec{r})$ et un pseudopotentiel $V_{ps}(r)$ [20]

II.7.1.2. Pseudo-potentiel de Vanderbilt (Ultrasoft) (USPP)

Dans le cadre des pseudopotentiels à norme conservée, on ne peut pas diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information et donc d'un temps de calcul assez élevé. Vanderbilt [19] a construit une nouvelle classe des pseudo-potentiels pour réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées et de réduire le temps de calcul.

II.8. Méthode des ondes planes (PW)

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes. La résolution des équations de Kohn et Sham en base d'ondes planes est explicitée dans l'article de Payne et autres [20].

Pour étudier le système {noyau + électrons}, on avait utilisé dans les équations de Kohn-Sham, qui résolvent de façon auto-cohérente :

$$\hat{H}_{eff}\Psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.72})$$

$$V_{eff} = V_{pseudo}(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.73})$$

II.8.1. Description du cristal

Les électrons sont soumis à un potentiel effectif périodique, respectant la symétrie de translation des atomes dans le solide tel que :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.33})$$

Où :

- ☞ \vec{r} : Le vecteur de position donné
- ☞ \vec{R} : le vecteur de transition du réseau

II.8.2. Théorème de Bloch

On dit que la fonction d'onde d'un électron dans un réseau périodique est une onde de Bloch[21]. La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i.\vec{k}.\vec{r})$ et d'une fonction $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais.

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} u_n(\vec{k}, \vec{r}) \exp(i.\vec{k}.\vec{r}) \quad (\text{II.34})$$

Où :

- ☞ L : le nombre de maille dans tout le cristal;
- ☞ Ω : le volume d'une maille du cristal;

- ☞ n : le nombre quantique principal d'une bande d'énergie;
- ☞ \vec{k} : un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin(ZB).

Avec :

$$u_n(\vec{r}) = u_n(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.35})$$

La décomposition en ondes planes consiste à exprimer les fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier comme suit :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \exp i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r} \quad (\text{II.36})$$

Où:

- ☞ \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque;
- ☞ $C_{n,\vec{k}}$ représente le coefficient de développement pour les orbitales occupées.

Si on injecte la fonction (II.80) dans l'équation de K-S on obtiendra :

$$[T_0(\vec{k} + \vec{G}) + V_H(\vec{G}) + E_{xc}(\vec{G}) + V_{ext}(\vec{G}) - \varepsilon_n(\vec{k})] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) = 0 \quad (\text{II.37})$$

Où:

$V_H(\vec{G})$, $E_{xc}(\vec{G})$ et $V_{ext}(\vec{G})$ sont les transformés de Fourier des opérateurs du potentiel de Hartree, échange corrélation et externe.

Nous devons connaître les différents paramètres utilisés par la suite qui permettent de résoudre les équations de Kohn-Sham :

- ☞ La taille de la supercellule;
- ☞ Le maillage aux points \vec{k} (nécessaire pour intégrer dans la zone de Brillouin);
- ☞ L'énergie de coupure, désignée par le terme anglais « cutoff » .

II.8.3. L'énergie centrique de coupure

La taille de la base d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes électroniques est déterminée par un cutoff ou énergie de coupure qui représente l'énergie cinétique maximale ($E_{cut-off}$) [22], elle limite le nombre d'onde employé.

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut-off} \quad (\text{II.38})$$

- Le nombre d'ondes planes utilisé est :

$$N = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{\text{cut-off}}^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.39})$$

Où:

- ☞ N_k : est le nombre de vecteurs \vec{k} à l'aide desquels la première zone de Brillouin est échantillonnée;
- ☞ Ω : est le volume de la cellule de simulation.

En principe, la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

II.8.4. Echantillonnage de la première zone de Brillouin

La description du système se fera en termes de bande d'énergie. A chaque état atomique donné correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par un nombre de point k ainsi la densité électronique.

Il existe des différentes méthodes pour effectuer l'intégration dans la zone de Brillouin telles que les méthodes de Chadi et Cohen [23], d'Evarestov et Smirnov[24] ou celle de Monkhorst et Pack[25] . C'est la dernière méthode qu'il utilise dans notre code de calcul CASTEP. Le choix du nombre de points k détermine le degré d'exactitude du calcul.

II.9. Code de calcul

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [26, 27] est un logiciel basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour étudier les propriétés des matériaux tel les structurale, électroniques, optiques, élastiques ...etc. CASTEP fonctionne sous Windows, l'interface utilisateur est conforme aux normes de Microsoft, nous permettant d'interagir avec des modèles graphiques 3D et d'analyser résultats obtenus à travers des boîtes de dialogue simples.

La boîte de dialogue de code castep nécessite :

- ☞ Groupe d'espace,
- ☞ Les paramètres de maille,
- ☞ Les positions des atomes,
- ☞ Le choix des psodopotentiels,
- ☞ L'énergie critique "Cut-off Energy",

📖 Le nombre de points k (nkpt)etc.

L'optimisation géométrique est effectuée dans le CASTEP à l'aide d'un algorithme BFGS (Méthode de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) [28].

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu une bonne présentation de la théorie de la DFT pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. À la fin de ce chapitre on a présenté brièvement le code de calcul CASTEP utilisé dans notre mémoire.

Référence :

- [1] E. Schrödinger, The non-relativistic equation of the de Broglie waves, *Ann. der Phys*, 79 (1926) 361-489.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 87 (1927) 457.
- [3] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, pp. 89-110.
- [4] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, 61 (1930) 126-148.
- [5] J.C. Slater, The theory of complex spectra, *Physical Review*, 34 (1929) 1293.
- [6] R. Dreizler, E. Gross, *Density Functional Theory Springer Verlag*, in, Berlin New York, 1990.
- [7] M. Sahimi, *Heterogeneous materials: Nonlinear and breakdown properties and atomistic modeling*, Springer, 2003.
- [8] D.S. Sholl, J.A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*, John Wiley & Sons, 2011.
- [9] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, in: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1927, pp. 542-548.
- [10] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Zeitschrift für Physik*, 48 (1928) 73-79.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Density functional theory (DFT), *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
- [12] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133.
- [13] V. Sahni, M. Slamet, Interpretation of electron correlation in the local-density approximation for exchange, *Physical Review B*, 48 (1993) 1910.
- [14] J.P. Perdew, Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, *Physical review letters*, 55 (1985) 1665.
- [15] B. Samia, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, in: *Sciences de la Matière*, Université Mohamed Khider de Biskra, 2016.
- [16] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Physical Review B*, 54 (1996) 1703.
- [17] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn, *Physical Review B*, 58 (1998) 3641.
- [18] D. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Physical review letters*, 43 (1979) 1494.
- [19] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B*, 41 (1990) 7892.
- [20] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T. Arias, a.J. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Reviews of modern physics*, 64 (1992) 1045.
- [21] F. Bloch, Quantum mechanics of electrons in crystal lattices, *Z. Phys*, 52 (1928) 555-600.
- [22] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*, Cambridge university press, 2006.
- [23] D.J. Chadi, M.L. Cohen, Special points in the Brillouin zone, *Physical Review B*, 8 (1973) 5747.

- [24] R. Evarestov, V. Smirnov, Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory, *physica status solidi (b)*, 119 (1983) 9-40.
- [25] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13 (1976) 5188.
- [26] M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *Journal of physics: condensed matter*, 14 (2002) 2717.
- [27] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220 (2005) 567-570.
- [28] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, Relaxation of crystals with the quasi-Newton method, *Journal of Computational Physics*, 131 (1997) 233-240.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Chapitre 3

Résultats et discussions

III.1 Introduction

III.2 Détails de calculs

III.3 Propriétés structurales

III.4 Propriétés électroniques

III.4.1 Structures de bandes

III.4.2 Densités d'états

III.5. Propriétés optiques

III.5.1. La fonction diélectrique

III.5.2. L'indice de réfraction

III.5.3. Le coefficient d'absorption

III.6. Propriétés élastiques

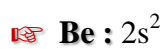
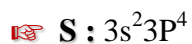
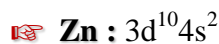
III.7. Conclusion

III.1 Introduction

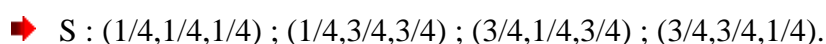
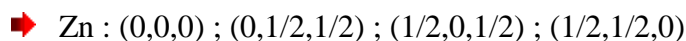
Dans cette partie, nous présentons nos résultats concernant les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques de composé ZnS et leur alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1) dans la phase zinc blende. Nos résultats obtenus sont discutés et comparés avec l'expérimental et avec d'autres modèles théoriques disponibles dans la littérature.

III.2 Détails de calculs

Les calculs ab initio sont effectués en utilisant la méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)[1, 2]. Le potentiel d'échange et de corrélation sont traités dans le cadre de l'approximation du Gradient Généralisé (PBE-GGA) [3]. Nous avons choisi le pseudo-potential de type norme conserve [4]. Les pseudopotentiels utilisés dans cette partie correspondent aux configurations de valence suivantes :



Dans les conditions normales de température et de pression, le sulfure de zinc (ZnS) cristallise dans la phase zinc-blende (groupe d'espace F43m N° 216). La maille conventionnelle contient 8 atomes positionnés :



La première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points k dans la première zone de Brillouin et l'énergie de coupure Ecut-off. Les résultats de l'étude de convergence de l'énergie totale en fonction des l'énergie de coupure Ecut-off et le nombre de points d'échantillonnage de la première zone de Brillouin (nkpt) sont représentés dans les figures (III.1 et III.2), respectivement.

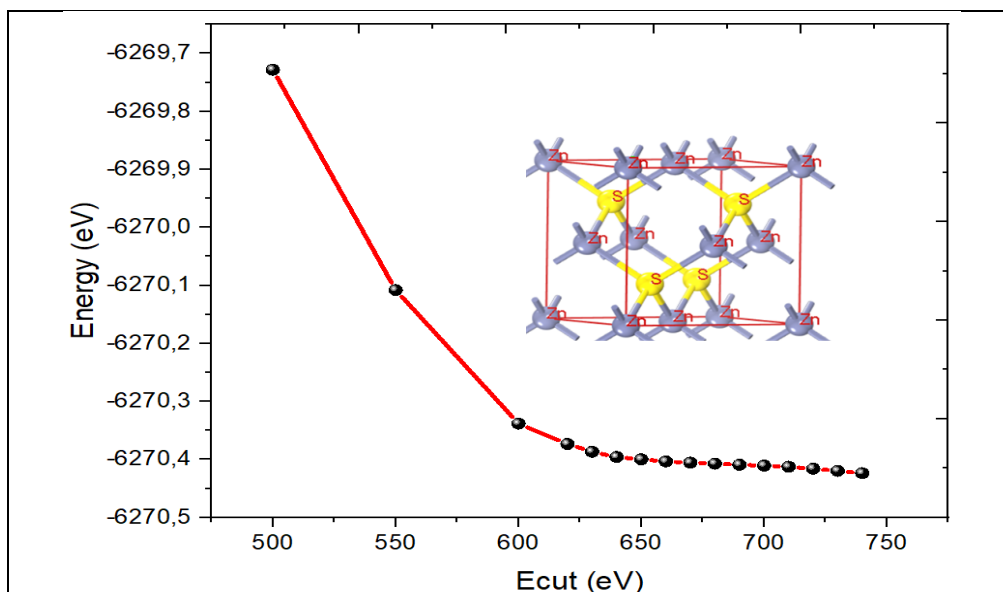


Figure III.1 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cut_{off} energy)

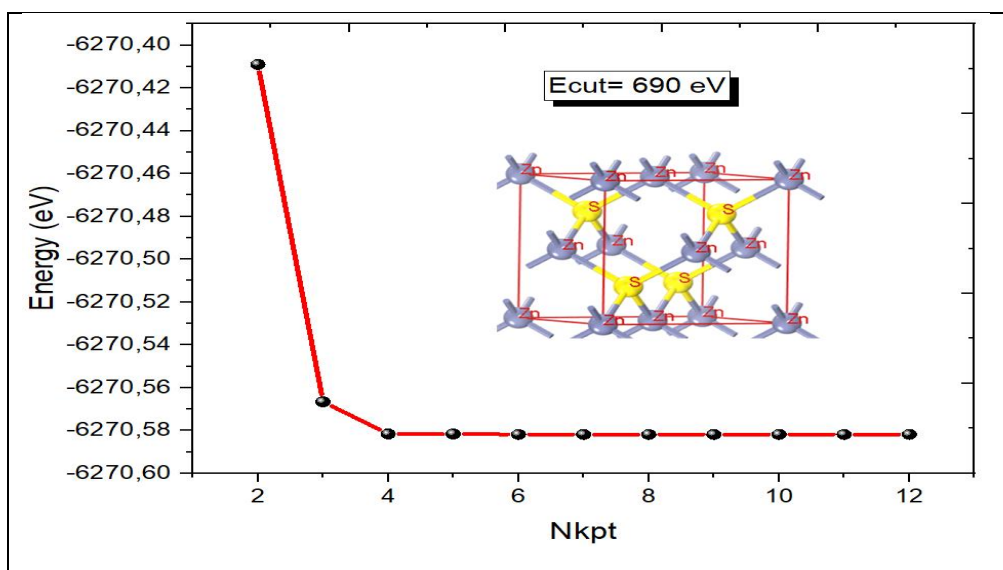


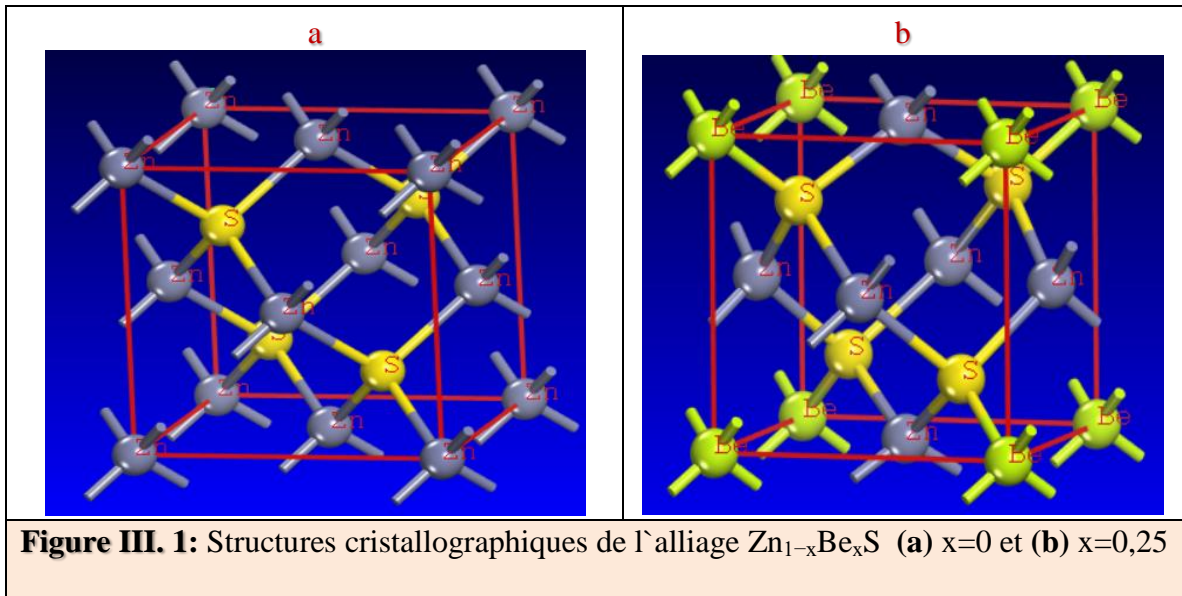
Figure III.2 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie du nombre des points spéciaux

Après avoir déterminé l'énergie de coupure (690 eV), ainsi que le nombre de points spéciaux ($7 \times 7 \times 7$) qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, nous pouvons maintenant passer à la détermination du paramètre de maille.

Les optimisations de géométrie sont effectuées dans CASTEP à l'aide d'un algorithme BFGS[5]. Pour le traitement de l'alliage ternaire $Zn_{1-x}Be_xS$, nous utilisons la méthode de supercellule ($1 \times 1 \times 1$). remplacé un, deux.... atomes de Sulfure par les atomes de Béryllium pour obtenir la concentration voulue (voir la figure (III. 3)).

Les critères de convergence suivants :

- ☞ Tolérance par rapport à l'énergie : $5 \cdot 10^{-6}$ eV/atome
- ☞ Tolérance par rapport aux forces maximales : $0,01$ eV/Å;
- ☞ Tolérance par rapport au stress maximal : $0,02$ GPa;
- ☞ Tolérance par rapport au déplacement maximal : $5,0 \cdot 10^{-4}$ Å.



III.3 Propriétés structurales

La première étape importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, thermodynamiques...).

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a , le module de compression B et sa dérivée B' , obtenues par l'ajustement (fitting) des données $E-V$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 - \frac{9}{16} B \left[(4 - \hat{B}) \frac{V_0^3}{V^2} - (14 - 3\hat{B}) \frac{V_0^{7/3}}{V^{4/3}} + (14 - 3\hat{B}) \frac{V_0^{5/3}}{V^{2/3}} \right] \quad (\text{III. 1})$$

Où:

- E : L'énergie totale;
- E_0 : L'énergie de l'état fondamental;
- B : Le module de compression;

- B' : La dérivée première du module de compression;
- V : Le volume de la maille;
- V_0 : Le volume initial de la maille.

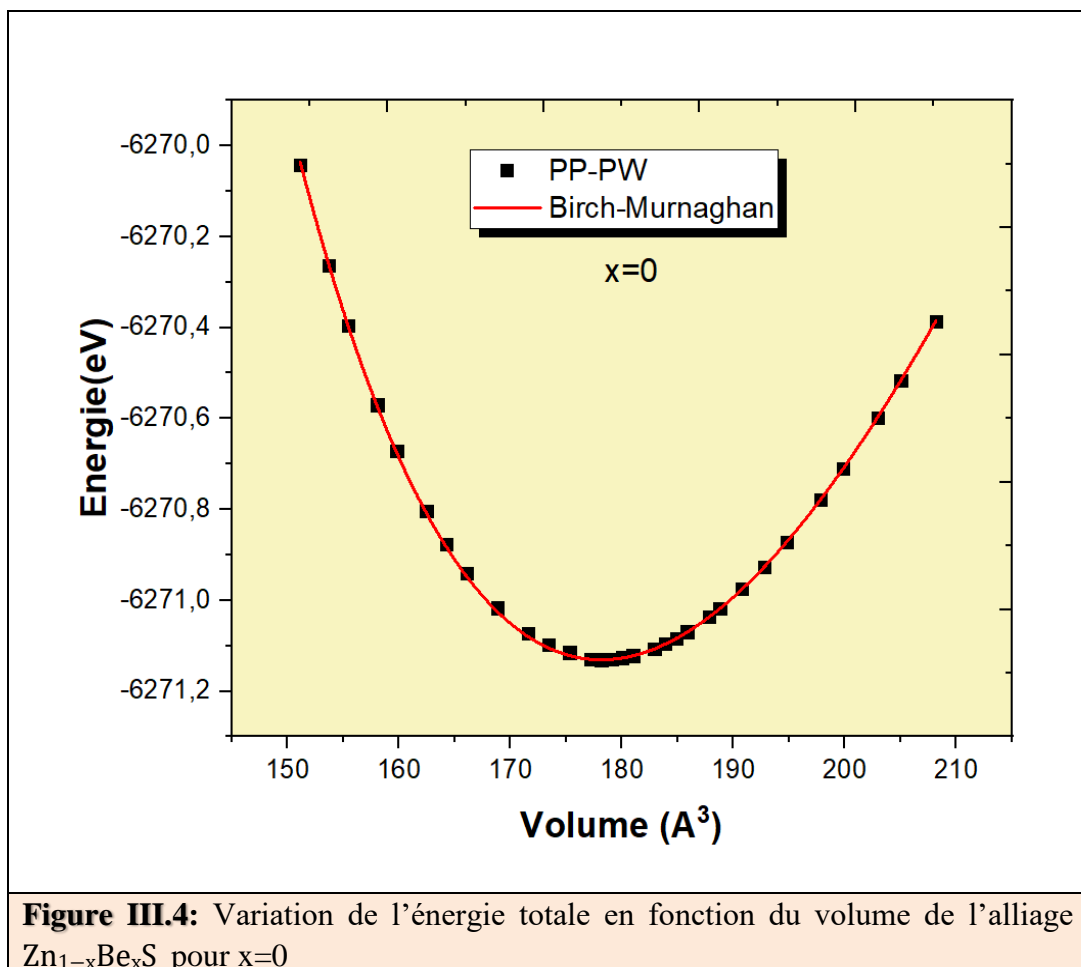
Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

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

La dérivée du module de compression est donnée par:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III. 3})$$

La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé binaire ZnS et l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{S}$ à différentes concentrations (0.25, 0.75 et 1) a été calculée pour les différentes concentrations par la méthode du pseudo-potential et ondes planes (PP-PW) en utilisant l'approximation GGA (voir les figures (III.4 - III.5)).



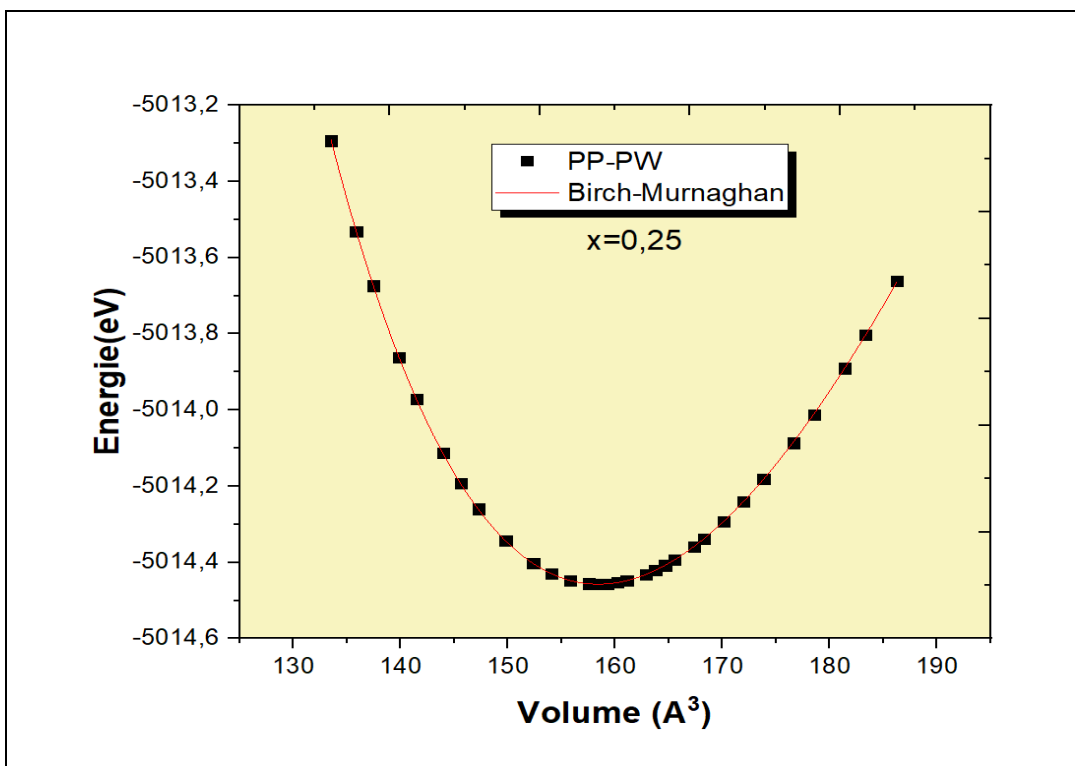


Figure III.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Zn_{1-x}Be_xS pour x=0,25

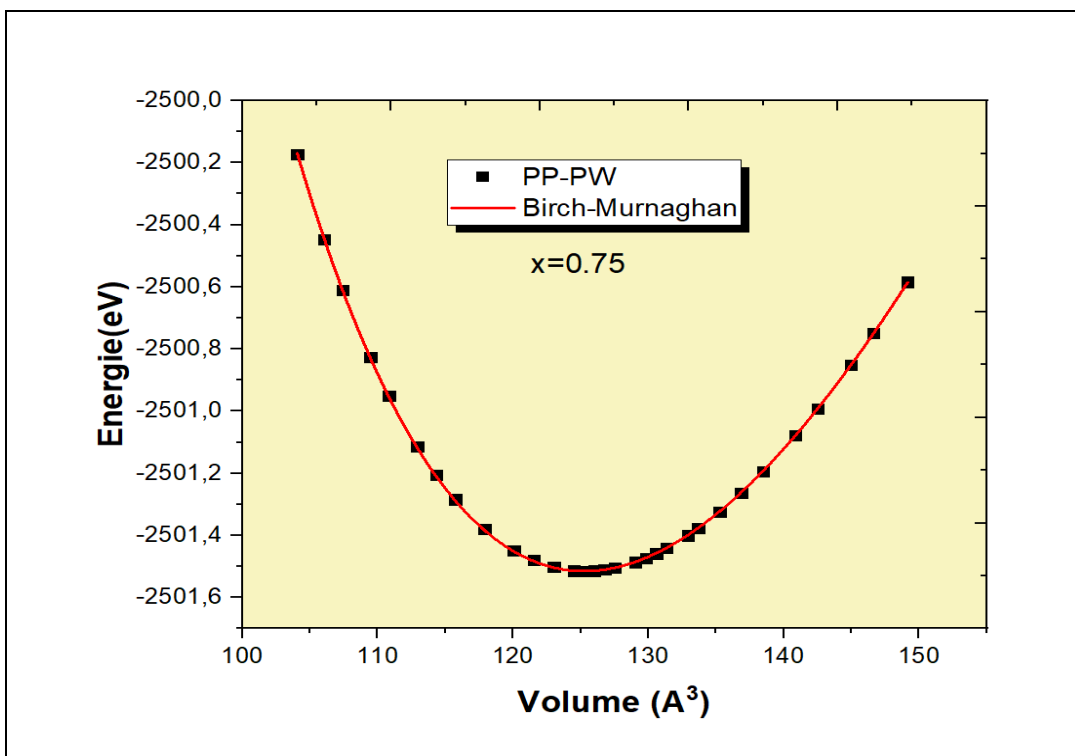
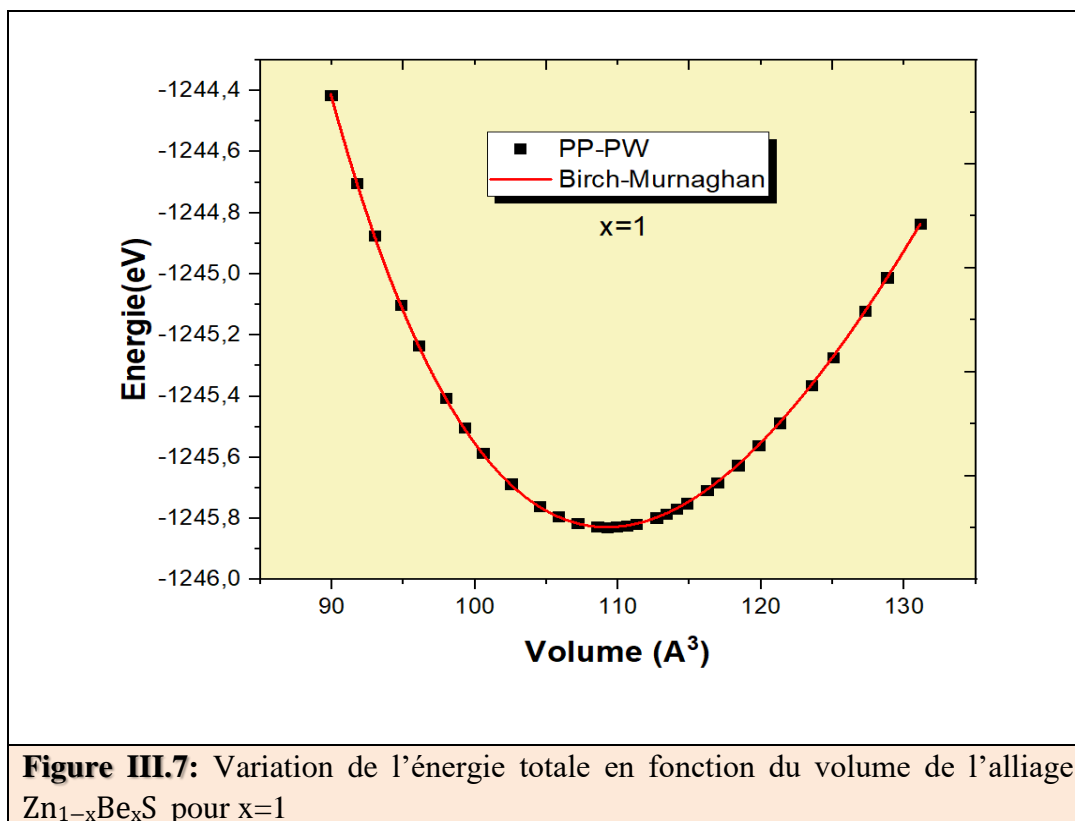
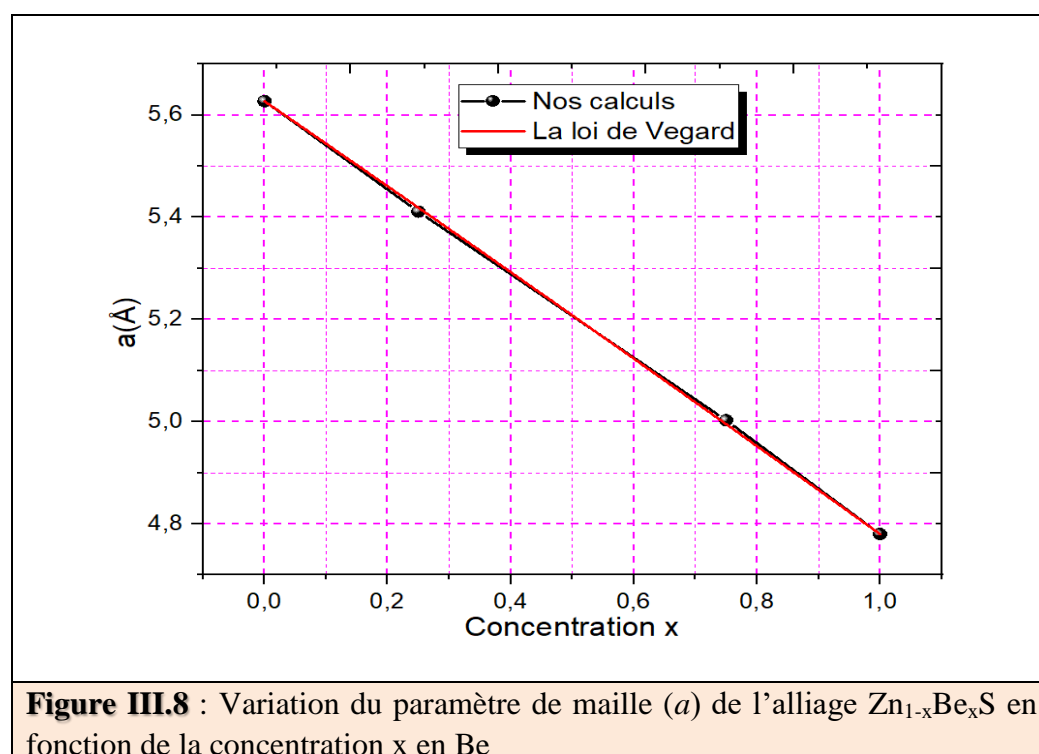


Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Zn_{1-x}Be_xS pour x=0.75



La variation du paramètre de réseau (a) en fonction de la concentration de l'atome Be de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ est illustrée sur la Figure (III.8). Un petit écart par rapport à la loi de Vegard est clairement visible, le facteur de désordre du paramètre de réseau, est $0,01867\text{\AA}$.



Les valeurs calculées de paramètre de réseau (a), le module de compression B et sa dérivée première par rapport à la pression B' obtenus par la GGA de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x en Be sont données dans les tableaux (III.1 et III.2). Les résultats sont comparés à d'autres valeurs théoriques et données expérimentales.

Tableau III.1 : Le paramètre de réseau (a) de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x en Be, comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Composé	$a(\text{Å})$			
	x	Nos calculs	Exp	Autres calculs
$Zn_{1-x}Be_xS$	0	5,627	5.409 ^a	5.455 ^c , 5.668 ^d
	0.25	5,411		5.347 ^c ,
	0.75	5,003		5.068 ^c ,
	1	4,780	4.870 ^b	4.883 ^c , 4.745 ^e

^aRef.[7], ^bRef.[8], ^cRef.[9], ^dRef.[10], ^eRef.[11]

Tableau III.2 : Le module de compression (B) et sa dérivée (B') de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x en Be, comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

	B				B'	
	x	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Autres calculs
$Zn_{1-x}Be_xS$	0	63,06	75.00 ^a	70.04 ^c	4,59709	4.7 ^d
	0.25	69,80		75.86 ^c	4,47226	4.7095 ^c
	0.75	87.85		86.93 ^c	4,08212	4.31 ^e
	1	97.47	105.0 ^b	92.45 ^c	3,84419	3.82 ^f

^aRef.[12], ^bRef.[8], ^cRef.[9], ^dRef.[13], ^eRef.[14], ^fRef.[15]

A partir de ces tableaux, nous pouvons faire les conclusions suivantes :

- Le paramètre du réseau diminue avec l'augmentation de la concentration x de Be. Cette décroissance est due au rayon atomique de Sulfure qui est plus élevée que celle de l'atome de Béryllium. Par contre le module de compression augmente.
- Nos résultats concernant les propriétés structurales de l'état d'équilibre (le paramètre de maille (a), le module de compression B et sa dérivée B') de composés ZnS et leur alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

III.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du solide (la structure de bande et la densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap.

III.4.1 Structures de bandes

Dans cette section, les structures de bandes de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 1$) ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation PBE-GGA avec les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs. Les figures (III.9-III.12) montrent la structure de bandes d'énergie de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$, dans la structure zinc blende.

Via ces figures, on voit clairement que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ possède un gap direct suivant la direction (G_v-G_c) pour ($x=0, 0.25$ et 0.75) dans la phase zincblende, car le maximum de la bande de valence se situe au point de symétrie G_v et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie G_c . Tandis que, pour l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ ($x=1$), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont trouvés en des points différents. Par conséquent, l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ possède un gap indirect pour $x=1$

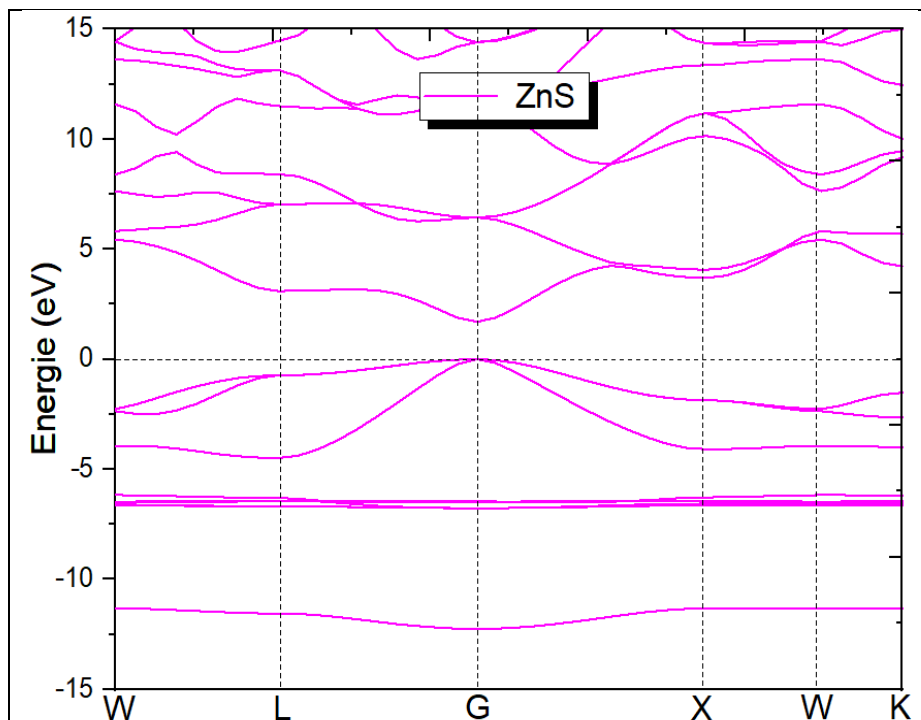
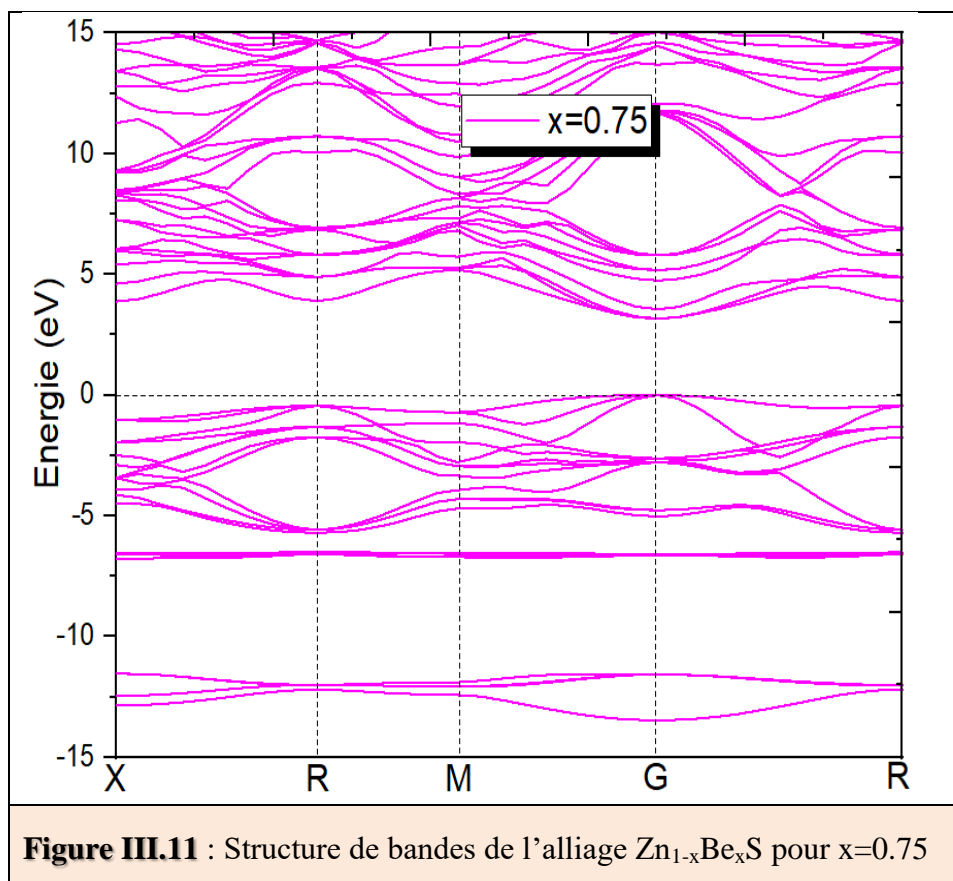
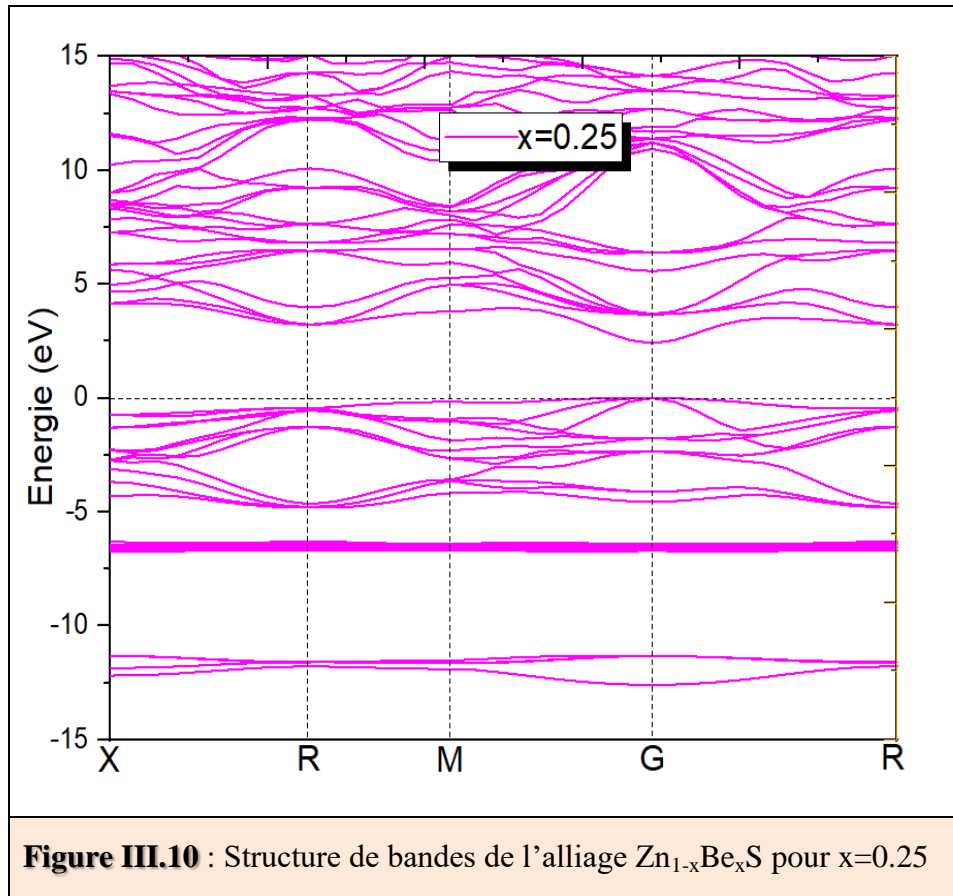
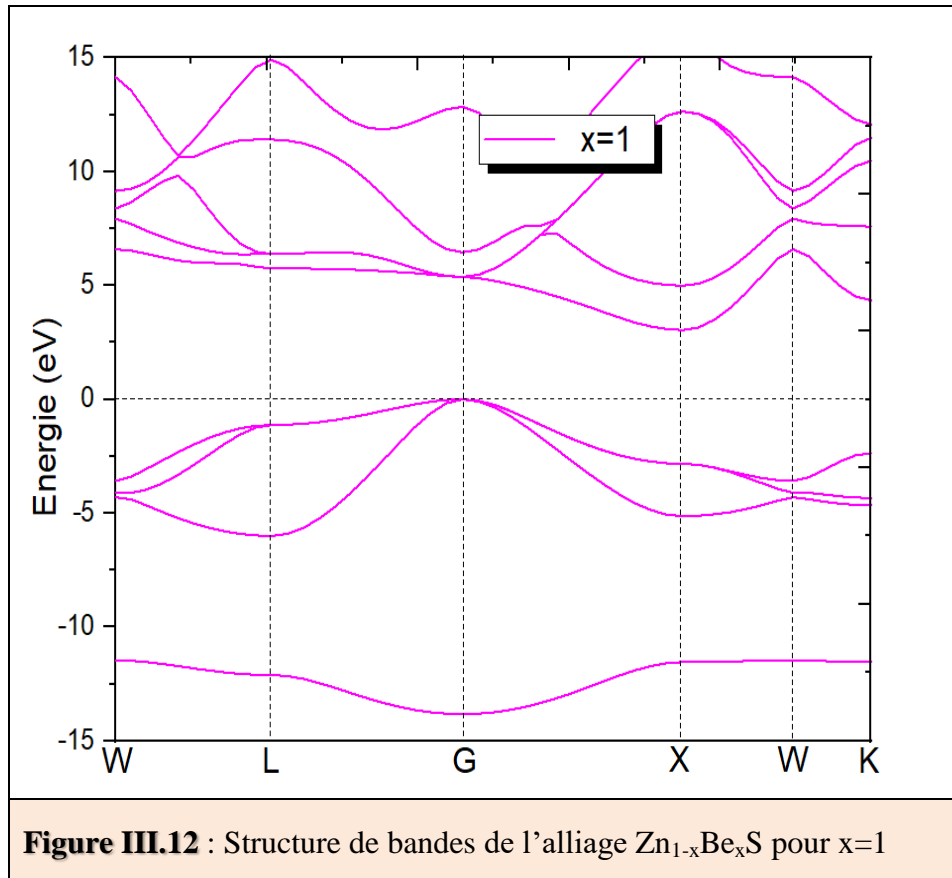


Figure III. 9 : Structure de bandes de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0$





On constate que les bandes de valence présentent moins de dispersion que les bandes de conduction. Ceci est dû au fait que les électrons dans la bande de conduction sont plus libres et, donc, moins localisés.

Tableau III.3 : Gaps énergétiques de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x , comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

	x	Eg (eV)		
		Nos calculs	Exp	Autres calculs
$Zn_{1-x}Be_xS$	0	1,698	3.68 ^a	1.969 ^b , 1.81 ^d
	0.25	2,410		2.565 ^b , 2.58 ^e
	0.75	3,166		3.193 ^b , 3.19 ^e
	1	3,04		2.912 ^c , 3.12 ^f

^aRef.[16], ^bRef.[9], ^cRef.[17], ^dRef.[18], ^eRef.[19], ^fRef.[20]

III.4.2 Densités d'états

Pour bien comprendre la structure électronique, nous avons étudié la densité d'état (DOS) et nous avons indiqué la contribution de chaque orbitale atomique dans chaque composé et alliage étudié. Les figures (III.13 et III.14) représentent la densité d'état de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ de chaque orbitale, pour différentes concentration de Béryllium ($x=0$ et $x=0.75$).

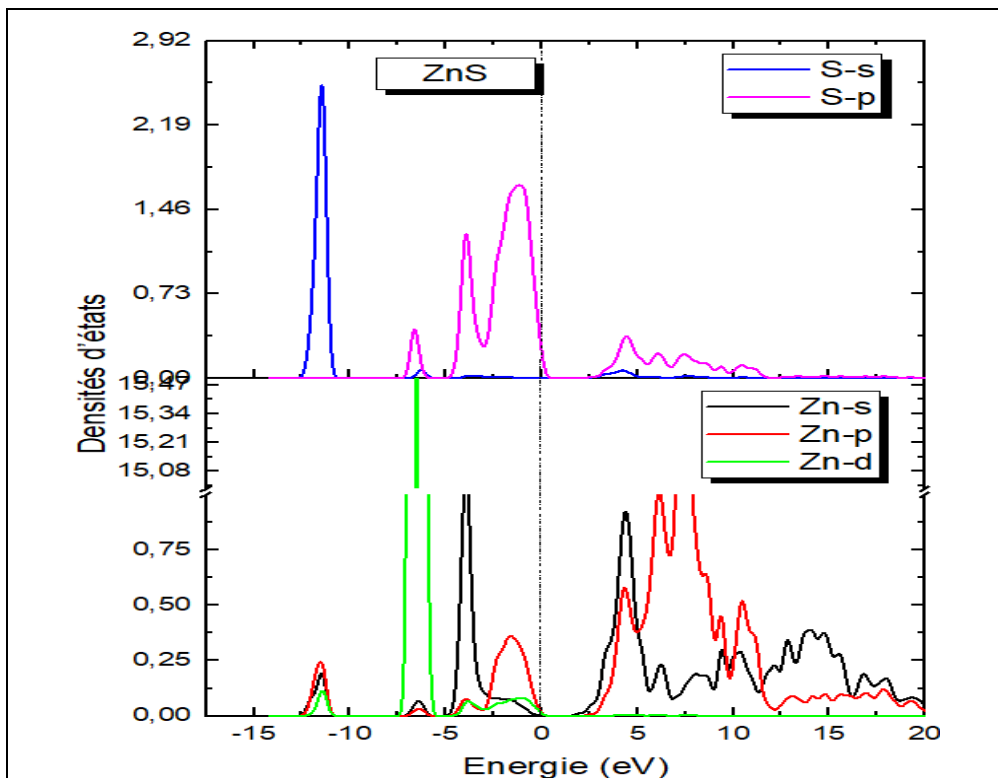


Figure III.13 : Densités d'états partielles de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0$

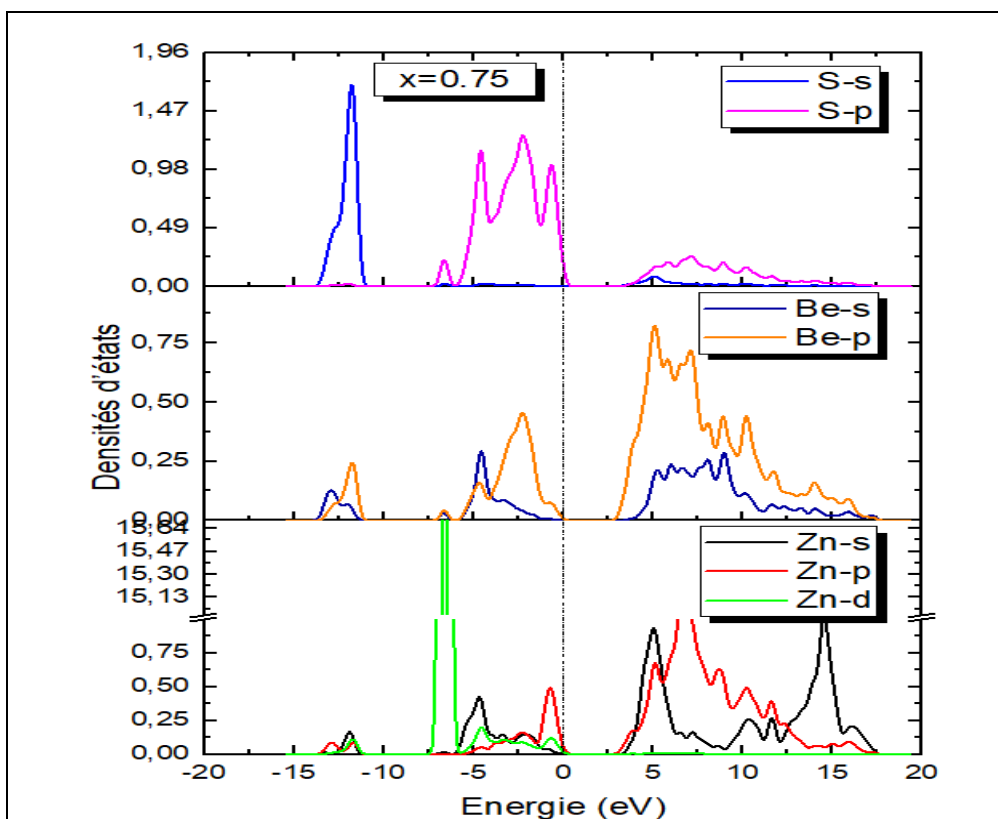


Figure III.14 : Densités d'états partielles de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0.75$

Pour le composé binaire ZnS, la bande de valence (BV) contient trois régions énergétiques distinctes :

- La première région (-12.65→-10.60 eV), est due principalement aux orbitales (s) de S avec une petite contribution des états Zn (p) ;
- La deuxième région de la bande de valence qui est située dans la gamme (-7.42→-5.62 eV), provient presque entièrement des états de Zn (d) avec une légère contribution des états S (p) .
- La troisième région de la bande de valence (-4.73→ 0 eV), est constituée principalement des états S (p) avec une faible contribution des états Zn (s).

L'analyse des densités d'états partielles (PDOS) de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0.75$ permet de connaître la contribution orbitale des éléments (Zn, Be et S), nous constatons que la bande de valence peuvent être divisés en deux régions :

- La première région (-13.87→-10.86 eV) est dominée par les orbitales S (s) avec peu de contribution des états Be (s/p).
- La deuxième région de la bande de valence (-7.20→0 eV), la contribution est essentiellement due aux orbitales Zn (d) et S (p) avec une légère contribution des états Be (s/p) .

III.5. Propriétés optiques

III.5.1.La fonction diélectrique

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ qui représente la réponse d'un système à un champ électromagnétique externe. Les propriétés optiques peuvent être calculées à partir de la fonction qui s'écrit sous la forme:

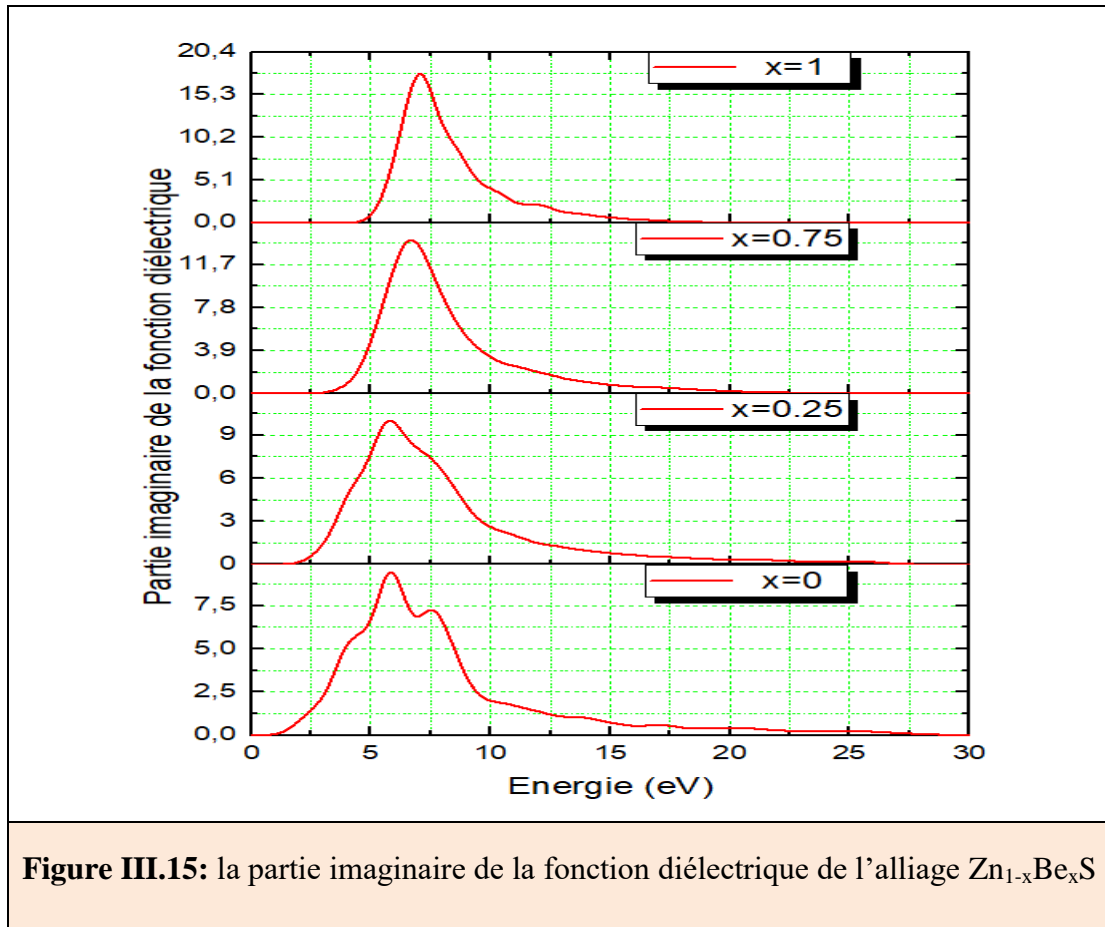
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 4})$$

Où

- ☞ $\varepsilon_1(\omega)$: La partie réelle de la fonction diélectrique
- ☞ $\varepsilon_2(\omega)$: La partie imaginaire de la fonction diélectrique

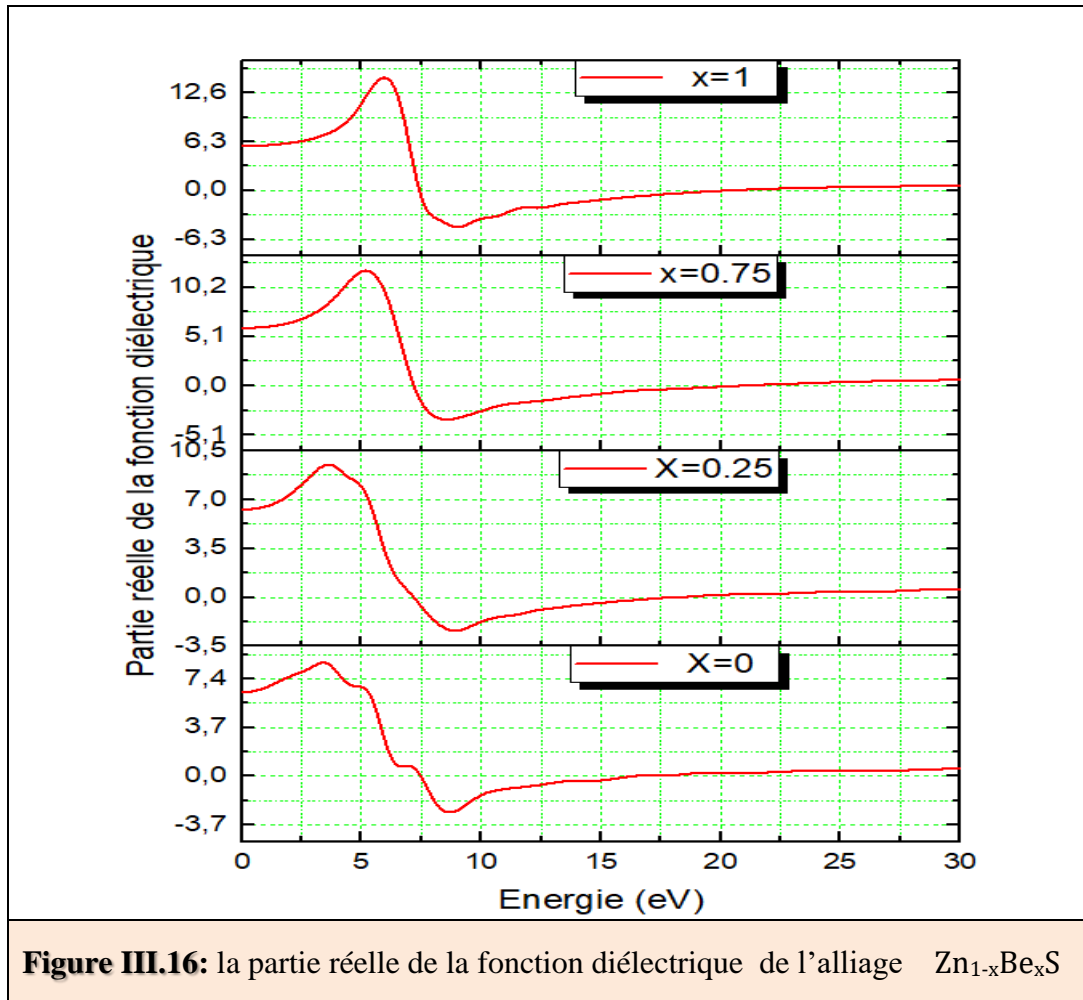
Les résultats de calculs de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ et la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de l'énergie du photon incident (eV)

à différentes concentrations x en Be dans une gamme d'énergie allant de 0 à 30 eV sont illustrés dans les figures (III.15- III.16).



Les spectres de la partie imaginaire présentent un seuil d'énergie (le premier point critique) de 1.01, 1.88, 3.01 et 4.18 eV de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0$, $x=0.25$, $x=0.75$ et $x=1$, respectivement. Ces points critiques sont dus aux transitions directes entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

A travers les spectres de parties réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon (eV) pour les différentes concentrations ($x=0, 0.25, 0.75$ et 1) de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$. On peut extraire de cette figure c'est la valeur statique $\epsilon_1(0)$ qui correspond à la valeur de la partie réelle prise à une énergie de valeur zéro. La valeur positive de la fonction diélectrique explique que les photons propagent à travers le composé et quand la fonction diélectrique devient négative, c'est-à-dire l'onde électromagnétique est amortie. Le passage à zéro des quatre spectres de la partie réel signifie l'inexistence de la diffusion.



Après que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction complexe diélectrique sont déterminées, on peut déterminer d'autres constantes diélectriques telles que l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'absorption (α)

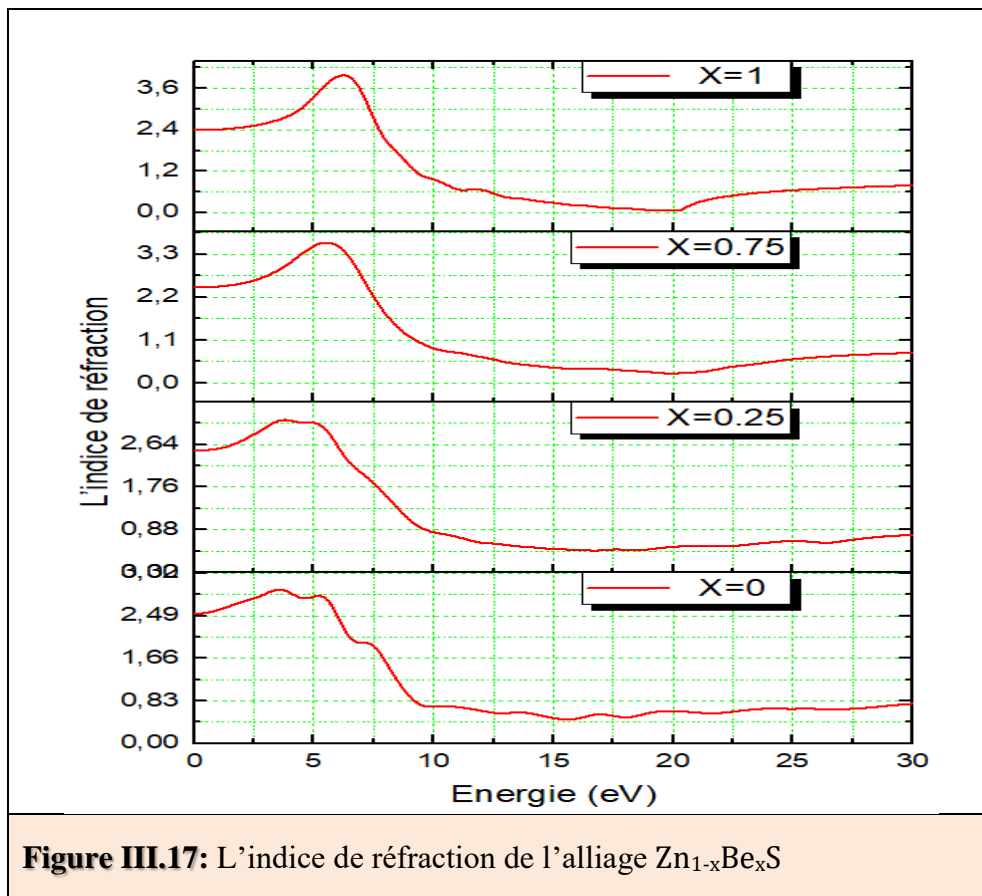
III.5.2. L'indice de réfraction

La propagation du faisceau à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction n [21, 22]

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

La courbe de la figure (III.17) nous montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du photon incident (eV) pour les différentes concentrations ($x = 0, 0.25, 0.75$ et 1) de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$. Les variations de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les quatre composés sont similaires. L'indice de réfraction $n(\omega)$ augmente avec l'accroissement de l'énergie des photons pour atteindre ses valeurs maximales d'environ

(2.98, 3.12, 3.59 et 4.01 eV), puis diminuent aux les valeurs minimales d'environ (0.47, 0.45, 0.25 et 0.07 eV).

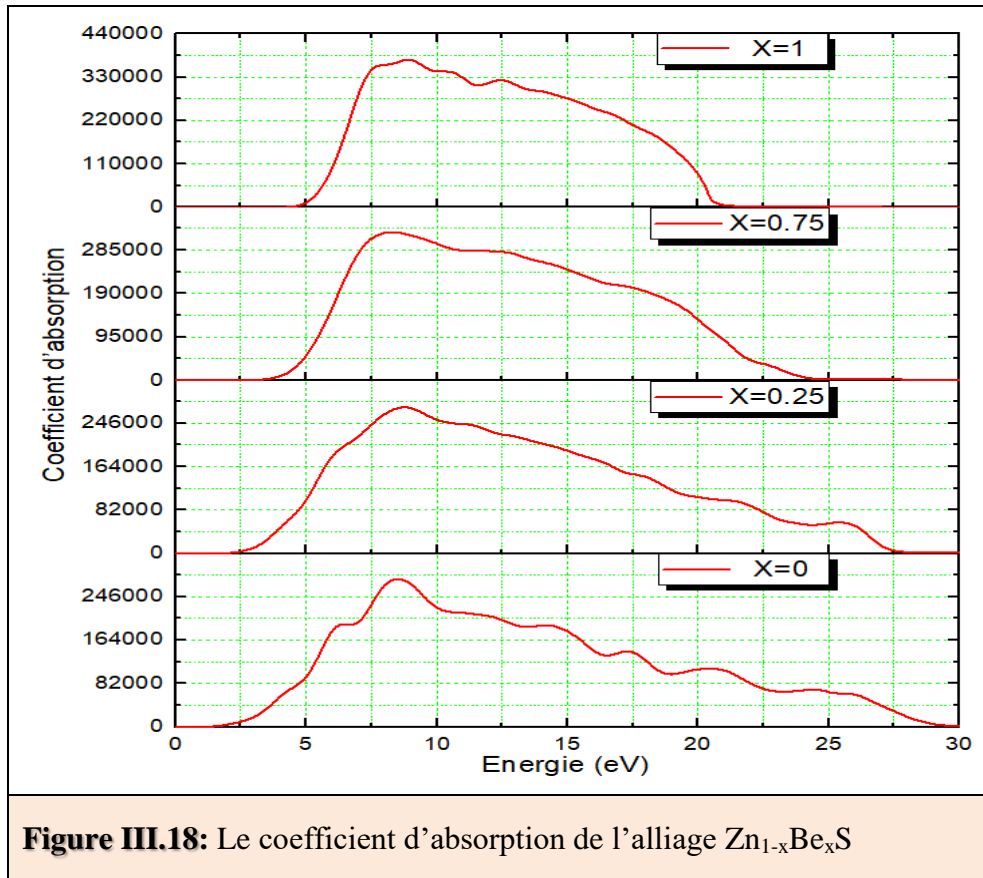


III.5.3. Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption dépendant de la fréquence est défini comme une partie d'énergie du rayon incident qui est absorbée dans une longueur unitaire du cristal, il peut également être calculé par la formule suivante [21, 22]:

$$\alpha(\omega) = 2\sqrt{2}\pi \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \lambda \quad (\text{III. 6})$$

La figure (III.18) représente le coefficient d'absorption réfraction de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de l'énergie du photon incident (eV) à différentes concentrations x en Be. Il y a un changement progressif dans les bords d'absorption pour l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ avec l'augmentation de la concentration. A partir de la figure (III.18), on remarque que les seuils d'absorption commencent à environ 1.67, 2.32, 3.10 et 4.41 eV de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $x=0$, $x=0.25$, $x=0.75$ et $x=1$, respectivement. Ces valeurs correspondent aux gaps d'énergie pour ZnS , $Zn_{0.75}Be_{0.25}S$, $Zn_{0.25}Be_{0.75}S$ et BeS .



Le tableau (III.4) regroupe la valeur statique de constante diélectrique $\epsilon_1(0)$ et de l'indice de réfraction $n(0)$ de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x . Les constantes optiques statiques $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ sont donnés pour des basses énergies ($E=0$ eV).

Tableau III.4: La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ de $Zn_{1-x}Be_xS$ pour $0 \leq x \leq 1$.

		0	0,25	0,75	1
$Zn_{1-x}Be_xS$	$\epsilon_1(0)$	6,398	6,292	5,978	5,716
	n	6.273 ^a	6.096 ^a	5.833 ^a	5.751 ^a
		2,529	2,508	2,445	2,391
		2.505 ^a	2.469 ^a	2.415 ^a	2.398 ^a

^aRef.[23].

III.6. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques, les matériaux à symétrie cubique possèdent seulement trois constantes d'élasticité indépendants à savoir (C_{11} , C_{12} et C_{44}) qui due à leur grande symétrie.

Tableau III.5: Les constants élastiques de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 1$).

Constants élastiques (GPa)		$Zn_{1-x}Be_xS$			
		$x=0$	$x=0.25$	$x=0.75$	$x=1$
C_{11}	Nos calculs	83.515	98.845	140.342	173.928
	Autres calculs	102 ^a , 104 ^b , 122 ^c	112.35 ^a	142.39 ^a	160.09 ^a , 184.0 ^d
C_{12}	Nos calculs	51.855	55.140	60.144	59.154
	Autres calculs	74.71 ^a , 65 ^b , 68 ^c	73.18 ^a	68.59 ^a	65.42 ^a , 58.4 ^e
C_{44}	Nos calculs	36.321	40.130	72.391	93.371
	Autres calculs	46.2 ^b , 57 ^c	64.86 ^a	83.91 ^a	93.94 ^a , 92.7 ^g

^a Ref.[23], ^b Ref.[24], ^cRef.[25], ^dRef.[26], ^e Ref.[27], ^g Ref.[17]

A partir de ce tableau (III.5), on peut remarquer que les deux constantes C_{11} et C_{12} de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ croient avec l'augmentation de la concentration x .

On rappelle que les conditions de stabilité mécanique du matériau dans la phase cubique sont satisfaites[28].

$$\begin{aligned} (C_{11} - C_{12}) &> 0, \\ C_{11} > 0, C_{44} &> 0, \\ (C_{11} + 2C_{12}) &> 0 \end{aligned} \quad \text{(III.7)}$$

L'étude des propriétés mécaniques nécessite la connaissance de certains paramètres comme le module de compression B , le module de cisaillement G , le module d'Young E et le coefficient de Poisson σ , le facteur d'anisotropie A et le rapport B/G . Ces paramètres sont calculés à partir des constantes élastiques. Tandis que, le module de compression et le module de cisaillement de Voigt (B_V , G_V) et de Reuss (B_R , G_R) sont exprimés par les expressions suivantes :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{(III.8)}$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad \text{(III.9)}$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44} \quad \text{(III.10)}$$

Approximation de Hill, cette approximation est basée sur les approches de *Reuss* et *Voigt* et donne la moyenne arithmétique des deux résultats:

$$B_H = (1/2)(B_V + B_R) \quad \text{(III.11)}$$

$$G_H = (1/2)(G_V + G_R) \quad \text{(III.12)}$$

Par la suite, le module de Young (E) et le coefficient de poisson (σ) sont donnés par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{(III.13)}$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{(III.14)}$$

L'ensemble des résultats concernant le module de compression B , le module Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson σ , le paramètre d'anisotropie A , la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$), et le rapport B/G sont énumérés dans le Tableau (III.6).

Tableau III.6: Les valeurs de B , E , G , σ , B/G , la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) et A de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 1$).

		$Zn_{1-x}Be_xS$			
		$x=0$	$x=0.25$	$x=0.75$	$x=1$
B	Nos calculs	62.408	69.708	86.877	97.412
	Autres calculs	70.04 ^a , 75.00 ^c	75.86 ^a	86.93 ^a	92.45 ^a , 105.0 ^e
G	Nos calculs	26.027	31.444	57.114	76.813
	Autres calculs	31.47 ^b , 20.25 ^d	40.22 ^b	60.35 ^b	71.35 ^b , 73 ^f
E	Nos calculs	68.552	82.003	140.543	182.475
	Autres calculs	83.92 ^b , 55.32 ^d	104.44 ^b	148.90 ^b	171.89 ^b , 174 ^f
σ	Nos calculs	0.317	0.304	0.230	0.188
	Autres calculs	0.333 ^b	0.298 ^b	0.234 ^b	0.205 ^b
B/G		2.398	2.217	1.521	1.268
		2.663 ^b	2.144 ^b	1.544 ^b	1.359 ^b
$C_{12} - C_{44}$		+15.534	+15.01	-12,247	-34,217
A		2.294	1.836	1.805	1.627

^aRef.[9], ^bRef.[23], ^cRef.[12], ^dRef.[29], ^eRef.[8], ^fRef.[30]

D'après les tableaux (III.2 et III.6), nous pouvons voir que la valeur de B (module de compression), calculée à partir des constantes élastiques à presque la même valeur que celle obtenue à partir la courbe d'E (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS).

On constate que les valeurs du module de compression B , le module de cisaillement G et le module de Young E croissent avec l'augmentation de la concentration x .

Pour prédire le comportement fragile et ductile des matières solides, Pugh [13] on présente une relation simple qui donne le rapport entre le module de compression et le module de cisaillement (B/G) est associé à des caractères ductiles ou fragiles d'un matériau. Si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau à un comportement fragile. Le tableau III.6 montre que la valeur calculée B/G de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ diminue avec l'augmentation de la concentration, indiquant que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ démontre la ductilité quand la concentration $0 \leq x \leq 0.25$, et présente une fragilité pour $x=0.75$ et $x=1$.

Un autre indice de ductilité qui s'appelle la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$), si cette pression est positive (négatif), le matériau est ductile (fragile). D'après nos résultats, la valeur de la pression de Cauchy est positive pour ZnS et $Zn_{0.75}Be_{0.25}S$, les résultats accordent la confirmation du comportement ductile. Par contre, pour $x=0.75$ et $x=1$ la valeur calculée de la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) est négatif, ce qui indique que les composés $Zn_{0.25}Be_{0.75}S$ et $ZnBe$ sont fragiles.

Le facteur d'anisotropie Zener A est une mesure du degré d'anisotropie à l'état solide. Pour le cristal isotrope, le paramètre d'anisotropie A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure de l'unité signifie qu'il s'agit d'un cristal élastiquement anisotrope. Le facteur d'anisotropie de Zener (A) est défini en utilisant la relation suivante [31]:

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{22}} \quad \text{(III. 15)}$$

D'après le Tableau III.6, les valeurs des paramètres d'anisotropie A obtenues sont supérieure à 1 indiquent que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour toutes les valeurs de x présente un comportement anisotrope.

III.7. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la

réflectivité, l'indice de réfraction) de composée ZnS et leur alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ par la méthode pseudo-potentielle (PP) et des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, en utilisant l'approximation GGA, implémentée dans le code CASTEP.

D'après nos résultats on trouve que :

- Le paramètre du réseau diminue avec l'augmentation de la concentration x de Be. Cette décroissance est due au rayon atomique de Sulfure qui est plus élevée que celle de l'atome de Béryllium. Par contre le module de compression augmente.
- L'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ possède un gap direct suivant la direction (Gv-Gc) pour ($x=0, 0.25$ et 0.75) dans la phase zincblende, car le maximum de la bande de valence se situe au point de symétrie G_v et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie G_c . Tandis que, pour l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ ($x=1$), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont trouvés en des points différents. Par conséquent, l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ possède un gap indirect.
- L'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ est mécaniquement dans la phase zinc-blende pour toutes les valeurs de x .
- Les valeurs du module de compression B , le module de cisaillement G et le module de Young E croissent avec l'augmentation de la concentration x en Be.
- La valeur calculée B/G de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ diminue avec l'augmentation de la concentration, indiquant que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ démontre la ductilité quand la concentration $0 \leq x \leq 0.25$, et présente une fragilité pour $x=0.75$ et $x=1$.

Tous les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres travaux théoriques et les résultats expérimentaux existant à la littérature.

Références

- [1] M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *Journal of physics: condensed matter*, 14 (2002) 2717.
- [2] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220 (2005) 567-570.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [4] D. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Physical review letters*, 43 (1979) 1494.
- [5] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, Relaxation of crystals with the quasi-Newton method, *Journal of Computational Physics*, 131 (1997) 233-240.
- [6] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 83 (1978) 1257-1268.
- [7] O.M. (Ed.), *Londolt-Borustein New Series III*, Springer, vol. 22 (1987).
- [8] C. Narayana, V. Nesamony, A. Ruoff, Phase transformation of BeS and equation-of-state studies to 96 GPa, *Physical Review B*, 56 (1997) 14338.
- [9] K. Hacini, S. Ghemid, H. Meradji, F.E.H. Hassan, Theoretical study of structural, electronic and thermal properties of $Zn_{1-x}Be_xS$ ternary alloy, *Computational Materials Science*, 50 (2011) 3080-3084.
- [10] C. Wang, B. Klein, First-principles electronic structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. I. Self-consistent energy bands, charge densities, and effective masses, *Physical Review B*, 24 (1981) 3393.
- [11] A. Munoz, P. Rodríguez-Hernández, A. Mujica, Electronic and Structural Properties of BeSe, BeTe, and BeS: Comparison between ab-initio Theory and Experiments, *physica status solidi (b)*, 198 (1996) 439-446.
- [12] S. Ves, U. Schwarz, N. Christensen, K. Syassen, M. Cardona, Cubic ZnS under pressure: Optical-absorption edge, phase transition, and calculated equation of state, *Physical Review B*, 42 (1990) 9113.
- [13] J. Jaffe, R. Pandey, M. Seel, Ab initio high-pressure structural and electronic properties of ZnS, *Physical Review B*, 47 (1993) 6299.
- [14] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata, M. Doui-Aici, First principles study of structural and electronic properties of $Bex Zn_{1-x} S$ and $Bex Zn_{1-x} Te$ alloys, *physica status solidi (b)*, 245 (2008) 106-113.
- [15] S. Majumder, P. Singh, N. Agrawal, *Int. J.Eng. Allied Sciences*, 1 (2015) 38-45.
- [16] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, Quaternary alloy $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$, *Physical Review B*, 57 (1998) 2257.

- [17] L. Guo, G. Hu, S. Zhang, W. Feng, Z. Zhang, Structural, elastic, electronic and optical properties of beryllium chalcogenides BeX (X= S, Se, Te) with zinc-blende structure, *Journal of alloys and compounds*, 561 (2013) 16-22.
- [18] A. Boukourt, S. Berrah, R. Hayn, A. Zaoui, First-principle calculation of the optical properties of zinc-blende $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$, *Physica B: Condensed Matter*, 405 (2010) 763-769.
- [19] H. Baaziz, Z. Charifi, F El Haj Hassan, SJ Hashemifar and H Akbarzadeh *Phys, Status Solidi B*, 243 (2006) 1296.
- [20] F.E.H. Hassan, H. Akbarzadeh, Ground state properties and structural phase transition of beryllium chalcogenides, *Computational Materials Science*, 35 (2006) 423-431.
- [21] M. Dressel, G. Grüner, *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter*, in, American Association of Physics Teachers, 2002.
- [22] M. Fox, *Optical Properties of Solids*: Oxford University Press, New York, (2010).
- [23] S. Chattopadhyaya, U. Sarkar, B. Debnath, M. Debbarma, D. Ghosh, S. Chanda, R. Bhattacharjee, Structural, elastic and optoelectronic characteristics of $BexZn_{1-x}S$, $BexZn_{1-x}Se$ and $BexZn_{1-x}Te$ alloys-a density functional based FP-LAPW study, *Computational Condensed Matter*, 20 (2019) e00384.
- [24] D. Berlincourt, H. Jaffe, L. Shiozawa, Electroelastic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium, *Physical Review*, 129 (1963) 1009.
- [25] H. Wang, J. Cao, X. Huang, J. Huang, Pressure dependence of elastic and dynamical properties of zinc-blende ZnS and ZnSe from first principle calculation, *arXiv preprint arXiv:1204.6102*, (2012).
- [26] M. Gonzalez-Diaz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, Elastic constants and electronic structure of beryllium chalcogenides BeS, BeSe, and BeTe from first-principles calculations, *Physical Review B*, 55 (1997) 14043.
- [27] X. Ji, Y. Yu, J. Ji, J. Long, J. Chen, D. Liu, Theoretical studies of the pressure-induced phase transition and elastic properties of BeS, *Journal of alloys and compounds*, 623 (2015) 304-310.
- [28] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, in, Oxford, 1956.
- [29] A. Bellouche, A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, Elastic properties and optical spectra of $ZnS_{1-x}O_x$ dilute semiconductor alloys, *Optik*, 127 (2016) 11374-11378.
- [30] S. Laref, A. Laref, Thermal properties of BeX (X= S, Se and Te) compounds from ab initio quasi-harmonic method, *Computational Materials Science*, 51 (2012) 135-140.
- [31] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, Microcracking in ceramics induced by thermal expansion or elastic anisotropy, *Journal of the American Ceramic Society*, 71 (1988) 157-166.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce modeste travail, on a étudié les propriétés structurales, optiques et électroniques et élastiques de composés ZnS et leur alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ (0.25, 0.75 et 1) dans la phase zinc blende par la méthode du pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code CASTEP et en utilisant l'approximation des gradients généralisés (GGA).

L'essentiel des résultats obtenus sont les suivants :

1. Propriétés structurales

- ➡ Le paramètre du réseau diminue avec l'augmentation de la concentration x de Be. Cette décroissance est due au rayon atomique de l'atome de Sulfure qui est plus élevée que celle de l'atome de Béryllium. Par contre le module de compression augmente.
- ➡ Les paramètres de maille trouvés varient presque linéairement avec la concentration montrant ainsi une concordance entre les prédictions de la DFT et la loi de Vegard.

2. Propriétés électroniques

- ➡ La structure de bande montre que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ possède un gap direct suivant la direction (G_v-G_c) pour ($x=0, 0.25$ et 0.75) dans la phase zincblende, car le maximum de la bande de valence se situe au point de symétrie G_v et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie G_c . Tandis que, pour l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ ($x=1$), le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont trouvés en des points différents. Par conséquent, l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ possède un gap indirect pour $x=1$.
- ➡ Le gap d'énergie augmente avec l'augmentation de la concentration x de Be par rapport à le gap énergétique de ZnS

3. Propriétés optiques

- ➡ Les valeurs calculées de la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ diminue avec l'augmentation de la concentration de Béryllium.

- L'indice de réfraction statique $n(0)$ diminue avec l'augmentation de la concentration x de Be.

4. Propriétés élastiques

- Les deux constantes C_{11} et C_{12} de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ croissent avec l'augmentation de la concentration x . Tandis que, le C_{44} augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la concentration x de S en allant de $x=0$ (ZnS) à $x=1$ (BeS).
- La stabilité mécanique l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ d'intérêt a été vérifiée à l'aide des constantes les critères générale de la stabilité de Born. Nos résultats ont montré que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ est mécaniquement dans la phase zinc-blende pour toutes les valeurs de x .
- La valeur de B (module de compression), calculée à partir des constantes élastiques à presque la même valeur que celle obtenue à partir la courbe d' E (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS).
- Les valeurs du module de compression B , le module de cisaillement G et le module de Young E croissent avec l'augmentation de la concentration x en Be.
- La valeur calculée B/G de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ diminue avec l'augmentation de la concentration, indiquant que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ démontre la ductilité quand la concentration est $0 \leq x \leq 0.25$, et présente une fragilité pour $x=0.75$ et $x=1$.
- Les valeurs des paramètres d'anisotropie A obtenues sont supérieure à 1 indiquent que l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ pour toutes les valeurs de x présente un comportement anisotrope.

Tous les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres travaux théoriques et les résultats expérimentaux existant à la littérature.

En perspective, nous proposons d'élargir cette étude dans deux voies :

- Effectuer un calcul des phonons afin de confirmer la stabilité de ces matériaux.
- Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques et électroniques en fonction de la température.

المخلص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية (ثابت الشبكة (a) ، معامل الضغط (B) و مشتقه (B') ، الالكترونية (أزمة الطاقة وكثافة حالة المدارات)، الضوئية (ثابت العزل الكهربائي $\epsilon_1(0)$ ، معامل الانكسار $n(0)$ ومعامل الامتصاص) و المرونية (ثوابت المرونة (C_{11}, C_{12}, C_{44}) ، معامل الضغط (B) ، معامل يونغ (E) ، معامل القص (G) ومعامل بواسون (σ)) للمركب الثاني ZnS وسبائكه $Zn_{1-x}Be_xS$ بدلالة تركيز Be.

تم إجراء الحسابات باستخدام طريقة شبه الكمون والموجات المستوية (PP-PW) والتي تم تنفيذها بـ CASTEP ضمن نظرية دالية الكثافة (DFT) وتقريب التدرج المعمم (GGA). النتائج التي توصلنا إليها هي على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية.

الكلمات المفتاحية: DFT، ZnS، $Zn_{1-x}Be_xS$ ، الخصائص الالكترونية، الضوئية و المرونية.

Abstract :

In this work, we have studied the structural (The lattice constant a (A), the bulk modulus (B) and its first derivative (B')), electronic (band structure and density of states DOS), optical (the dielectric constant $\epsilon_1(0)$, the refractive index $n(0)$ and the coefficient absorption) and elastic (the elastic constants (C_{11}, C_{12}, C_{44}) , Bulk (B) , Young (E) , Shear modulus (G) and the Poisson's ratio (σ)) properties of the binary semiconductor compound ZnS and their alloy $Zn_{1-x}Be_xS$ as a function of Be concentration.

The calculations were performed by the pseudo potential and plane waves (PP-PW) method implemented in the CASTEP package within density functional theory (DFT) and the generalized gradient approximation (GGA). Our results are in good agreement with previous experimental and theoretical available results.

Keywords: DFT, ZnS, $Zn_{1-x}Be_xS$, electronic, optical and elastic properties.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales (le paramètre du réseau (a) , le module de compression (B) et de sa dérivée (B')), électroniques (Structure de bandes et DOS), optiques (La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$, l'indice de réfraction statique $n(0)$) et le coefficient d'absorption) et élastiques (Les constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}) , le module de compression (B) , le module de Young (E) , le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (σ)) de composé binaire ZnS et leur alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ en fonction de la concentration de Be.

Les calculs ont été effectués par la méthode du pseudo potentiel et des ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code CASTEP qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Mots clés : DFT, ZnS, $Zn_{1-x}Be_xS$, propriétés électroniques, optiques et élastiques.