

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département de Génie Electrique  
Ref : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم الهندسة الكهربائية  
المرجع : .....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat en sciences**  
Spécialité : Electronique

**Etude des propriétés optoélectroniques et mécaniques  
des semi-conducteurs magnétiques**

Présentée par :  
**Abdelghani KHALDI**

Soutenue publiquement le : 03/03/2019

**Devant le jury composé de :**

Dr. BENCHOUIA M.Toufik	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. GHODBANE Hatem	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. BOUARISSA Nadir	Professeur	Co-Rapporteur	Université de M'sila
Dr. LAYADI Abdelhamid	Professeur	Examineur	Université de Sétif
Dr. BOUAMAMA Khaled	Professeur	Examineur	Université de Sétif

# *Dédicace*

*A mes chers parents*

*A ma chère femme Amina*

*A mes enfants : Arwa, Mohamed, Baraa Saci et Mira*

*A mes frères et mes sœurs*

*A toute ma famille*

*A tous mes amis*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, je dédie ce modeste travail.*

# *Remerciements*

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

*Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mes Directeurs de thèse : Nadir BOUARISSA Professeur à l'université de M'sila et Professeur Hatem GHODBANE Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de diriger ce travail. J'aimerais leur témoigner ma profonde reconnaissance pour leurs disponibilités, leurs qualités pédagogiques et scientifiques, et à leur rendre un respectueux hommage pour leurs encouragements, leurs patiences et l'aides qu'ils n'ont cessé de m'accorder tout au long de ce travail.*

*Je remercie vivement le Professeur Mohamed toufik BENCHOUIA professeur à l'université de Biskra qui m'a honorée en acceptant d'être président de ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à messieurs les membres de jury : Abdelhamid LAYADI et Khaled BOUAMAMA Professeurs à l'université de Sétif qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse.*

*Un très grand merci pour le docteur Saleh Daoud pour l'aide qu'il m'a apportée durant la réalisation de ce travail.*

*Je tiens également à remercier le docteur Mounir Reffas pour son aide et sa générosité.*

*Je tiens à remercier le professeur Laurent TABOUROT directeur du laboratoire SYMME pour m'y avoir accueilli, j'ai eu le grand plaisir de travailler avec lui.*

*Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.*

*Abdelghani KHALDI*

## ملخص

يتناول هذا العمل دراسات باستعمال حساب المبدأ الأول لبنية النطاق الإلكتروني والخصائص المشتقة لأشباه الموصلات المركبة المغنطيسية القائمة على عنصر المنغنيز Mn في بنية كبريتيد الزنك. تُجرى الحسابات باستعمال نظرية دالية الكثافة الإلكترونية إضافة إلى نظرية الكمونات الكاذبة و الأمواج المستوية باستعمال تقريبين لطاقة التبادل-الارتباط وهما تقريبن الكثافة المحلية وتقريب التدرج المعمم المدمجة في نظام الكود CASTEP المستعمل للحسابات المختلفة. وقد تمت دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، البصرية و المرئية وتم التحقيق في مميزات مثل الفجوات في نطاق الطاقة، وكثافة الحالات، والانتقال المرحلي للطور، والثوابت المرنة والخواص الميكانيكية المرتبطة بها، والثبات والاستجابات البصرية. تم فحص تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على جميع الخصائص قيد الدراسة ومناقشة نتائجها.

عند الضغط المعدوم، تظهر نتائجنا اتفاقاً جيداً بشكل معقول مع تلك الواردة في الأبحاث السابقة. وقد أظهرت معايير الاستقرار المرنة المعممة أن المواد المعنية مستقرة ميكانيكياً في جميع نطاقات الضغط التي تمت دراستها. يتيح الضغط المطبق تعديل المعاملات الهيكلية والميكانيكية وتحويل جميع النطاقات الإلكترونية وجميع الأطياف البصرية التي يتم النظر فيها، مما يعطي خصائص أساسية جديدة للمواد المدروسة. المعلومات التي تم جمعها في هذه الدراسة يمكن أن تكون مفيدة للتطبيقات الكهروضوئية والتأثيرات الطبوغرافية الكهرومغنطيسية الجديدة.

**الكلمات المفتاحية:** أشباه الموصلات، الخواص الإنشائية، الخواص الميكانيكية، الخواص البصرية، الخواص

الإلكترونية، حساب المبدأ الأول، الضغط.

## ***Résumé***

Le présent travail porte sur les études *ab initio* de la structure de la bande électronique et des propriétés dérivées des composés semiconducteurs magnétiques à base de Mn dans la structure zinc-blende. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes pseudopotentielles à la fois dans l'approximation de la densité locale et dans l'approximation du gradient généralisé implémentés dans le code CASTEP. Des caractéristiques telles que les bandes interdites d'énergie, la densité d'états, la transition de phase structurelle, les constantes élastiques et leurs propriétés mécaniques, la stabilité et les réponses optiques associées ont été étudiées. L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés d'intérêt a été examiné et discuté.

À pression nulle, nos résultats montrent un bon accord raisonnablement avec ceux rapportés dans la littérature. Les critères de stabilité élastique généralisés ont montré que les matériaux en question sont mécaniquement stables dans toutes les plages de pression étudiées. La pression appliquée permet de modifier les paramètres structuraux et mécaniques et de décaler toutes les bandes électroniques et tous les spectres optiques considérés, donnant ainsi de nouvelles propriétés fondamentales aux matériaux considérés. Les informations recueillies lors de la présente étude peuvent être utiles pour les applications photovoltaïques et les nouveaux effets magnéto-électriques topologiques.

**Mots clé :** Semiconducteurs, propriétés structurales, propriétés mécanique, propriétés optiques, propriétés électroniques, *Ab initio*, pression, MnTe, MnS, MnSe.

## ***Abstract***

The present work deals with ab initio studies of electronic band structure and derived properties of Mn based magnetic compound semiconductors in the zinc-blende structure. The calculations are performed using the pseudopotential plane-wave method within both the local density approximation and the generalized gradient approximation approaches. Features such as energy band gaps, density of states, structural phase transition, elastic constants and their related mechanical properties, stability and optical responses have been investigated. The effect of hydrostatic pressure on the properties of interest has been examined and discussed.

At zero pressure, our findings show reasonably good accord with those reported in the literature. The generalized elastic stability criteria showed that the materials in question are mechanically stable in all the studied pressure ranges. Applied pressure is found to change structural and mechanical parameters and to shift all electronic bands and optical spectra under consideration, giving new fundamental properties of the materials under consideration. The information gathered from the present study can be useful for photovoltaic applications and new topological magneto-electric effects.

**Key words:** Semiconductors, structural properties, mechanical properties, optical properties, electronic properties, Ab initio, pressure, MnTe, MnS, MnSe.

## Table des figures

<b>Figure.1.1 :</b> <i>Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solide ; les limites entre les semiconducteurs et les métaux d'une part, les isolants d'autre part, les isolants d'autres part, ne sont pas strictes.</i>	8
<b>Figure I.2 :</b> <i>Structures de bande d'un isolant, semiconducteur et un conducteur.</i>	9
<b>Figure I.3 :</b> <i>Gap direct et indirect des semiconducteurs (GaAs, Si).</i>	10
<b>Figure I.4.a :</b> <i>Transition d'un électron de la BV vers la BC.</i>	11
<b>Figure I.4.b :</b> <i>Apparition d'un électron et d'un trou libre lors d'une rupture de liaison covalente.</i>	11
<b>Figure I.5 :</b> <i>La structure de bandes des semiconducteurs type n et p.</i>	13
<b>Figure I.6 :</b> <i>Représentation schématique de la structure cristalline rocksalt (RS). Les sphères vides et pleines désignent, respectivement, les atomes Mn et X du composé MnX.</i>	14
<b>Figure I.7 :</b> <i>Représentation schématique de la structure cristalline zinc-blende (ZB). Les sphères vides et pleines désignent, respectivement, les atomes Mn et X du composé MnX.</i>	15
<b>Figure I.8 :</b> <i>Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.</i>	15
<b>Figure I.9 :</b> <i>La première zone de Brillouin d'un cristal zinc-blende et ces directions cristallographiques.</i>	16
<b>Figure I.10 :</b> <i>L'onde électromagnétique.</i>	18
<b>Figure I.11 :</b> <i>Le spectre électromagnétique représente la répartition de toutes les ondes électromagnétiques possibles en fonction de leurs fréquences et leurs applications.</i>	19
<b>Figure I.12 :</b> <i>La lumière visible et ces limites rapprochées.</i>	19
<b>Figure I.13 :</b> <i>L'absorption fondamentale stimulée.</i>	21
<b>Figure I.13 :</b> <i>L'émission spontanée.</i>	21
<b>Figure I.14 :</b> <i>L'émission stimulée.</i>	22
<b>Figure I.15 :</b> <i>Transition directe et indirecte.</i>	24
<b>Figure I.16 :</b> <i>Semiconducteurs à gap direct et à gap indirect et leur spectre d'émission.</i>	26
<b>Figure I.17 :</b> <i>Couleurs des semiconducteurs intrinsèques.</i>	26
<b>Figure I.18 :</b> <i>Coloration par dopage des semiconducteurs intrinsèquement incolores.</i>	27
<b>Figure I.19 :</b> <i>Variations de l'énergie et de la force d'interaction en fonction de la distance interatomique d.</i>	29

<b>Figure I.20</b> : Schéma de déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations. a) Contrainte de traction uniaxiale $\sigma_x$ . b) Contrainte de cisssion $\tau_{xy}$ dans le plan $xy$ . c) Pression hydrostatique $P$ .	30
<b>Figure I.21</b> : Déformation d'un solide mis sous contrainte.	31
<b>Figure I.22</b> : Comportement d'un matériau ordinaire sous l'effet d'une contrainte uni-axiale (traction).	32
<b>Figure I.23</b> : Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes.	33
<b>Figure I.24</b> : Vecteurs de position initiale et après la déformation.	34
<b>Figure I.25</b> : Relation reliant $v$ et les dimensions initiales et finales de l'éprouvette.	41
<b>Figure I.26</b> : Evolution du module de compressibilité de certains semiconducteurs (Groupes : IV, III-V et II-VI) en fonction de la distance interatomique.	43
<b>Figure I.27</b> : Compressibilité $K$ pour certains composés binaires en fonction de la distance interatomique.	44
<b>Figure I.28</b> : Représentation schématique des différents modules d'élasticité isotropes : module de Young $E$ , module de compressibilité $B$ et module de cisaillement $G$ .	47
<b>Figure I.29</b> : Principales directions de propagation $[100]$ , $[110]$ et $[111]$ dans un solide cristallin cubique.	49
<b>Figure II.1</b> : Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohm-Sham.	73
<b>Figure II.2</b> : Représentation schématique des principaux choix des implémentations disponibles dans le cadre de la DFT concernant la nature de la base et le traitement de l'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation.	75
<b>Figure II.3</b> : Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts.	81
<b>Figure II.4</b> : Schéma de génération d'un pseudopotentiel.	85
<b>Figure III.1</b> : La cellule élémentaire du $MnTe$ cubique à faces centrées (zinc blende).	98
<b>Figure III.2</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume.	100
<b>Figure III.3</b> : La constante de réseau normalisée ( $a/a_0$ ), la longueur de liaison ( $d/d_0$ ) et du volume cellulaire unitaire ( $V/V_0$ ) calculées en fonction de la pression hydrostatique appliquée pour $MnTe$	101
<b>Figure III.4</b> : Variation de la densité cristalline en fonction de la pression hydrostatique du $MnTe$	102
<b>Figure III.5</b> : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume du $MnS$	104
<b>Figure III.6</b> : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume du $MnSe$	104
<b>Figure III.7</b> : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le $MnS$ dans les deux phases $B_3$ et $B_1$	106

<b>Figure III.8 :</b> <i>La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le MnSe dans les deux phases B<sub>3</sub> et B<sub>1</sub>.</i>	107
<b>Figure III.9 :</b> <i>La constante de réseau normalisée (<math>a/a_0</math>), la longueur de liaison (<math>d/d_0</math>) et du volume cellulaire unitaire (<math>V/V_0</math>) calculées en fonction de la pression hydrostatique appliquée pour MnS</i>	108
<b>Figure III.10 :</b> <i>La constante de réseau normalisée (<math>a/a_0</math>), la longueur de liaison (<math>d/d_0</math>) et du volume cellulaire unitaire (<math>V/V_0</math>) calculées en fonction de la pression hydrostatique appliquée pour le MnSe.</i>	108
<b>Figure III.11 :</b> <i>La variation des constantes élastiques indépendantes (<math>C_{ij}</math>) en fonction de la pression hydrostatique du MnTe.</i>	112
<b>Figure III.12 :</b> <i>Variation des critères de stabilité en fonction de la pression hydrostatique du MnTe.</i>	113
<b>Figure III.13 :</b> <i>Variation du facteur d'anisotropie élastique de Zener <math>A_z</math> avec la pression du MnTe.</i>	114
<b>Figure III.14 :</b> <i>La variation des modules B, G et E en fonction de la pression du MnTe.</i>	115
<b>Figure III.15 :</b> <i>La variation du rapport B/G en fonction de la pression du MnTe.</i>	116
<b>Figure III.16 :</b> <i>Variation du coefficient de Poisson en fonction de la pression du MnTe</i>	117
<b>Figure III.17 :</b> <i>Variations des vitesses de propagation des ondes élastiques <math>v_L</math>, <math>v_T</math>, et <math>v_m</math> en fonction de la pression du MnTe</i>	118
<b>Figure III.18 :</b> <i>Variation de la température de Debye en fonction de la pression du MnTe</i>	118
<b>Figure III.19 :</b> <i>Variation des constantes élastiques indépendantes (<math>C_{ij}</math>) en fonction de la pression hydrostatique du MnS.</i>	122
<b>Figure III.20 :</b> <i>Variation des constantes élastiques indépendantes (<math>C_{ij}</math>) en fonction de la pression hydrostatique du MnSe.</i>	123
<b>Figure III.21 :</b> <i>Variation des critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour le MnS en structure zinc-blende.</i>	124
<b>Figure III.22 :</b> <i>Variation des critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour le MnSe en structure zinc-blende.</i>	124
<b>Figure III.23 :</b> <i>Variation du facteur d'anisotropie élastique de Zener <math>A_z</math> avec la pression des composés MnS et MnSe.</i>	125
<b>Figure III.24 :</b> <i>La variation des modules B, G et E en fonction de la pression du MnS.</i>	126
<b>Figure III.25 :</b> <i>La variation des modules B, G et E en fonction de la pression du MnSe.</i>	127
<b>Figure III.26 :</b> <i>La variation du rapport B/G en fonction de la pression pour le MnS et MnSe.</i>	128
<b>Figure III.27 :</b> <i>Présente la parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du MnTe en phase zinc-blende à une pression nulle et inférieure à 4 GPa.</i>	130

<b>Figure III.28 :</b> <i>Le spectre du coefficient d'absorption optique pour le MnTe en phase zinc-blende à pression nulle et sous une pression de 4 GPa.</i>	131
<b>Figure III.29 :</b> <i>La conduction optique du MnTe en phase zinc-blende à une pression nulle et sous une pression de 4 GPa.</i>	132
<b>Figure III.30 :</b> <i>La fonction de perte d'énergie des électrons du MnTe en phase zinc-blende à une pression nulle et sous une pression de 4 GPa.</i>	133
<b>Figure III.31 :</b> <i>Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du MnS à une pression nulle et égale à 1.3 GPa.</i>	134
<b>Figure III.32 :</b> <i>Le spectre d'indice de réfraction (n) calculé pour le MnS pour des pressions nulle et égale à 1,3 GPa.</i>	135
<b>Figure III.33 :</b> <i>Spectre de réflectivité du MnS à une pression nulle et sous une pression égale à 1,3 GPa.</i>	136
<b>Figure III.34 :</b> <i>Le spectre de coefficient d'absorption optique du MnS à des pressions nulle et égale à 1.3 GPa en fonction de l'énergie des photons.</i>	137
<b>Figure III.35 :</b> <i>Spectres de conductivité optique de MnS à des pressions nulle et égale à 1,3 GPa en fonction de l'énergie des photons.</i>	138
<b>Figure III.36 :</b> <i>La fonction de perte d'énergie des électrons du MnS pour une pression nulle et sous une pression de 1.3 GPa.</i>	139
<b>Figure III.37 :</b> <i>Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du MnSe à des pressions nulle et égale à 1 GPa.</i>	140
<b>Figure III.38 :</b> <i>Le spectre d'indice de réfraction (n) calculé pour MnSe à des pressions nulle et égale à 1 GPa.</i>	141
<b>Figure III.39 :</b> <i>Spectres de conductivité optique de MnS à des pressions nulles et égale à 1 GPa en fonction de l'énergie des photons.</i>	142
<b>Figure III.40 :</b> <i>Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le MnS à pression nulle.</i>	143
<b>Figure III.40 :</b> <i>Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le MnSe à pression nulle.</i>	144
<b>Figure III.42 :</b> <i>Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le MnS sous une pression égale à 1.3 GPa.</i>	144
<b>Figure III.43 :</b> <i>Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le MnSe sous une pression égale à 1GPa.</i>	145

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Expressions des vitesses d'ondes élastiques pour les cristaux cubiques suivant les directions [100], [110] et [111].	49
<b>Tableau III.1</b> Constante de réseau $a_0$ , volume de cellule unitaire ( $V_0$ ), longueur de liaison interatomique ( $d$ ) et module de rigidité et sa dérivée du MnTe en comparaison avec des valeurs expérimentales (Exp) et autres théoriques (Théo).	99
<b>Tableau. III.2 :</b> Constante de réseau $a_0$ , longueur de liaison interatomique ( $d$ ) et la densité cristalline pour le MnS et MnSe en comparaison avec des valeurs expérimentales et autres théoriques.	103
<b>Tableau III.3 :</b> Volume d'équilibre $V_0$ , module de compressibilité $B_0$ et sa première dérivée par rapport à la pression $B'_0$ pour MnS et MnSe avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	105
<b>Tableau. III.4 :</b> Constantes élastiques et valeur du module de cisaillement $G$ , facteur d'anisotropie de Zener $A_z$ du MnTe en structure zinc-blende à $P = 0$ GPa en comparaison avec les autres valeurs expérimentales (Exp). <sup>a</sup> : la diffusion de la lumière Brillouin, <sup>b</sup> : la diffusion de la lumière Raman.	110
<b>Tableau III.5 :</b> Constantes élastiques, module de cisaillement $G$ et facteur d'anisotropie de Zener $A_z$ de MnS et MnSe en structure zinc-blende à pression nulle.	119
<b>Tableau III.6 :</b> Vitesses de propagation des ondes élastiques suivant les directions de propagation [100], [110] et [111] des composés MnS et MnSe en structure zinc-blende à pression nulle.	121

# Nomenclature

Abréviations les plus utilisées :

**DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

**LDA** Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

**LSDA** Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*)

**GGA** Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

**APW** Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

**PP** Pseudopotentiel (*Pseudo-potential*)

**US-PP** Pseudopotentiels ultradoux (*Ultrasoft pseudopotential*)

**PW** Onde plane (*Plane Wave*)

**ZB** Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

**nkpt** : Nombre de points  $k$  (*Number of  $k$  points*)

**EXC** Energie d'échange-corrélation (*Exchange-Correlation energy*)

**EOS** Equation d'état (*Equation of state*)

**EF** Energie de Fermi (*Fermi energy*)

**Eg** Bande interdite (*Energy band gap*)

**SG** Groupe d'espace (*Space Group*)

$\sigma$  Contrainte (*stress*)

**B<sub>0</sub>** Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

**B'<sub>0</sub>** Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

**G** Module de cisaillement (*Shear modulus*)

**E** Module de Young (*Young Modulus*)

$\mu$  Coefficient de Poisson (*Poisson coefficient*)

**C<sub>ijkl</sub>** Tenseur des constantes élastiques

**S<sub>ijkl</sub>** Tenseur des constantes de déformabilités

**A<sub>Z</sub>** Facteur d'anisotropie de Zener (*Zener anisotropy factor*)

**A<sub>E</sub>** Facteur d'anisotropie de Every (*Every anisotropy factor*)

**P** Pression hydrostatique (*Hydrostatic pressure*)

**P<sub>t</sub>** Pression de la transition de phase (*Phase transition pressure*)

# TABLE DES MATIERES

Dédicace	1
Remerciements	
ملخص	
Résumé	
Abstract	
Table des figures	
Liste des tableaux	
Nomenclature	
Table des matières	
Introduction générale	
<i>Bibliographies</i>	5
<b>Chapitre I : Généralités sur les propriétés fondamentales</b>	
I.1 Introduction	6
I.2 Définition d'un semiconducteur et sa structure électronique	6
I.2.1 Conductivité électrique	7
I.2.2 Notion de bandes d'énergie	8
I.2.2.1 Notion de gap direct et de gap indirect	10
I.2.3 Conduction par électron et par trou	11
I.2.4 Semiconducteur intrinsèque	12
I.2.5 Semiconducteur extrinsèque	12
I.2.5 Semi-conducteurs dopés	12
I.6 Conclusion	13
I.3 Les propriétés structurales des semiconducteurs	13
I.3.1 Les semiconducteurs cristallins	13
I.3.1.1 La structure Zinc-Blende et rocksalt	14
I.3.1.2 Paramètre cristallin	15
I.3.1.3 Le réseau réciproque	16
I.4 Les propriétés optiques des semiconducteurs	17
I.4.1 Définition des ondes électromagnétiques	17
I.4.2 Le spectre électromagnétique	18

---

I.4.3 La lumière visible	19
I.4.4 Notions de photon et sa couleur	19
I.4.5 L'interaction rayonnement- matière	20
I.4.5.1 L'absorption fondamentale de la lumière	21
I.4.5.2 Emission spontanée	21
I.4.5.3 Emission stimulée	22
I.4.6 Phénomène de recombinaison dans les semi conducteurs	22
I.4.6.1 Recombinaisons radiative et non radiative	22
I.4.6.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges	22
I.4.7 L'indice de réfraction	23
I.4.8 Les transitions directes et indirectes	23
I.4.9 Couleurs des semiconducteurs	26
I.4.10 Relation entre transmission et absorption	27
I.5 Propriétés élastiques et mécaniques des solides cristallins	28
I.5.1 Introduction	28
I.5.2 Liaisons cristallines	28
I.5.3 Élasticité linéaire isotrope	29
I.5.4 Modèle élastique linéaire	31
I.5.4.1 Comportement élastique - Contrainte et déformation	31
I.5.4.2 Tenseur des contraintes	33
I.5.4.3 Tenseur des déformations	34
I.5.4.4 Tenseur de constantes d'élasticité (Constantes de souplesse)	36
I.5.4.4.1 Cas d'un crystal à symétrie cubique	37
I.5.4.4.2 Cas des matériaux isotropes	37
I.5.5 Modules élastiques isotropes	40
I.5.5.1 Module de Young et coefficient de Poisson	40
I.5.5.2 Module de compressibilité	42
I.5.5.3 Module de cisaillement	44
I.5.5.4 Approximation de Voigt-Reuss-Hill	45
I.5.6 Anisotropie élastique	47
I.5.7 Vitesses de propagation des ondes élastiques	48
I.5.8 Température de Debye	49
I.5.9 Equation d'état	50
I.5.10 Critères de stabilité mécanique et la pression de transition	51
I.6 Les semiconducteurs magnétiques dilués DMS	52

I.6.1 Les DMS à base des semiconducteurs II-VI	53
I.6.2 Les DMS à base des semiconducteurs III-V	54
I.6.3 Avantages des DMS à base des semiconducteurs II-VI.	54
<i>Bibliographies</i>	55

## *Chapitre II : les méthodes de premier principe et détails de calculs*

II.1 Introduction	58
II.2 Problème à N corps avec des approximations	58
II.2.1 L'équation de Schrödinger	58
II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	60
II.2.3 Approximation du champ auto-cohérent (self consistent)	61
II.2.3.a Approximation de Hartree	61
II.2.3.b Approximation de Hartree-Fock	61
II.2.3.c Approximation de Hartree-Fock-Slater	63
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	64
II.3.1 La Densité Electronique	65
II.3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn	65
II.3.3 Méthode de Kohn et Sham	67
II.3.4 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation	69
II.3.4.a Approximation de la densité locale LDA	69
II.3.4.a Approximation du gradient généralisé (GGA)	71
II.3.5 Auto-cohérence dans les calculs de la D.F.T	73
II.4 Méthodes de pseudo potentiel et ondes planes	74
II.4.1 Introduction	74
II.4.2 Théorème de Bloch (l'approche d'ondes planes)	75
II.4.3 Echantillonnage de la première zone de Brillouin	77
II.4.4 Energie de coupure Ecut-off	77
II.5 Méthode de pseudopotentiel	78
II.5.1 L'approximation du cœur gelé	79
II.5.2. Formulation de Philips-Kleinman	79
II.5.3 Construction de pseudopotentiel	80
II.5.3.a Pseudopotentiel à norme conservée	80
II.5.3.b Pseudopotentiel ultra soft (US-PP)	83
II.5.4. Génération de pseudo-potentiel	84
II.6 Présentation du code CASTEP et détails de calculs	86

II.6.1	Présentation du code de calcul CASTEP	86
II.6.1.1	Optimisation géométrique avec le code CASTEP	87
II.6.1.2	Convergence en Cut-off et l'échantillonnage en point $k$ dans le CASTEP	88
II.6.1.3	Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états	89
II.6.1.3.a	Structure de bandes électroniques	89
II.6.1.3.b	Densité d'états électroniques	89
II.6.1.4	Traitement des propriétés optiques par le code CASTEP	90
II.1.4.1	Connexion à l'expérience	90
II.6.1.5	Méthode de calcul des constantes élastiques	91
II.6.2	Méthode et paramètres de calculs	91
II.6.2.1	Paramètres structuraux de l'état fondamental	92
	<i>Bibliographies</i>	94
 <b>Chapitre III : Résultats et discussions</b> <b>Étude des propriétés structurales, mécaniques et optoélectroniques du MnX</b> <b>(X = Te, S et Se)</b> 		
III.1	Introduction	97
III.2	Etude des propriétés structurales du MnX (X = Te, S et Se)	98
III.2.1	Etude des propriétés structurales du MnTe à pression nulle	98
III.2.2	Effet de la pression sur les propriétés structurales du MnTe	100
III.2.3	Etude des propriétés structurales des composés MnS et MnSe à pression nulle	102
III.2.3.1	Équation d'état	104
III.2.3.2	Pression de transition structurale	106
III.2.4	Effet de la pression sur les propriétés structurales des composés MnS et MnSe	107
III.3	Etude des propriétés mécaniques du MnX (X = Te, S et Se)	109
III.3.1	Etude des propriétés mécaniques du MnTe à pression nulle	109
III.3.1.1	Constantes élastiques $C_{ij}$ à pression nulle	109
III.3.1.2	Ductilité / Fragilité à pression nulle	110
III.3.1.3	Anisotropie élastique à pression nulle	111
III.3.1.4	Stabilité mécanique à pression nulle	111
III.3.2	Effet de la pression sur les propriétés mécaniques du MnTe	111
III.3.2.1	Effet de la pression sur les constantes élastiques $C_{ij}$	111
III.3.2.2	Effet de la pression sur la stabilité mécanique	112
III.3.2.3	Effet de la pression sur l'anisotropie élastique	113
III.3.2.4	Effet de la pression sur les modules d'élasticité $B$ , $G$ et $E$	114
III.3.2.5	Effet de la pression sur la ductilité /fragilité	115
III.3.2.6	Effet de la pression sur le coefficient de Poisson	116

---

III.3.2.7 Effet de la pression sur les vitesses de propagation des ondes élastiques	117
III.3.3 Etude des propriétés mécaniques des composés MnS et MnSe à pression nulle	119
III.3.3.1 Constantes élastiques $C_{ij}$ à pression nulle	119
III.3.3.2 Ductilité / Fragilité à pression nulle	120
III.3.3.3 Stabilité mécanique à pression nulle	120
III.3.3.4 Anisotropie élastique à pression nulle	120
III.3.3.5 Vitesses d'ondes élastiques à pression nulle	120
III.3.4 Effet de la pression sur les propriétés mécaniques des composés MnS et MnSe.	122
III.3.4.1 Effet de la pression sur les constantes élastiques $C_{ij}$	122
III.3.4.2 Effet de la pression sur stabilité mécanique	123
III.3.4.3 Effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie	125
III.3.4.4 Effet de la pression sur les modules d'élasticité $B$ , $G$ et $E$	125
III.3.4.5 Effet de la pression sur la ductilité / fragilité	127
III.4 Etude des propriétés optoélectroniques du MnX (X = Te, S et Se)	128
III.4.1 Etude des propriétés optiques du MnTe	129
III.4.1.1 La fonction diélectrique	129
III.4.1.2 Le coefficient d'absorption optique	130
III.4.1.3 La conduction optique	131
III.4.1.4 La fonction de perte d'énergie des électrons	132
III.4.2 Etude des Propriétés optiques du MnS	133
III.4.2.1 La fonction diélectrique	133
III.4.2.2 L'indice de réfraction	134
III.4.2.3 Réflectivité optique	135
III.4.2.4 Absorption optique	136
III.4.2.5 La conductivité optique	137
III.4.2.6 Fonction de perte des électrons	138
III.4.3 Etude des Propriétés optoélectroniques du MnSe	139
III.4.3.1 La fonction diélectrique	139
III.4.3.2 L'indice de réfraction	140
III.4.3.3 La conductivité optique	141
III.4.4 Propriétés électroniques du MnS et MnSe	142
<i>Bibliographies</i>	146
Conclusion générale	148

---

# *Introduction générale*

---

# ***Introduction générale***

Au vu de ses succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux.

L'étude des propriétés des matériaux est fortement corrélée aux avancées technologiques qui ont lieu dans les domaines de la micro et nanoélectronique. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques, et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes.

Au cours des dernières années, l'intérêt pour les semiconducteurs semi magnétiques IIB-VI dopés au Mn a été augmenté [1-6]. Le tellure de manganèse (II) est un composé inorganique de formule chimique MnTe. Il présente de nouvelles propriétés électroniques et magnétiques par rapport à MnO, MnS et MnSe [7-9]. Les méthodes de croissance [7, 8, 10-13] ont montré que la modification stable du matériau d'intérêt est la structure hexagonale de type NiAs. Néanmoins, MnTe peut apparaître dans d'autres structures comme la structure du chlorure de sodium (NaCl) cubique ou une structure de NaCl en fonction de la température [5, 14]. De plus, à basse température, il a été rapporté que la croissance épitaxiale pour des couches de MnTe sur un substrat cubique peut être effectuée par épitaxie par jets moléculaires (MBE) [15-18], MnTe est apparu dans la phase de zinc-blende métastable. Dans cette phase, le matériau étudié est un semiconducteur magnétique qui a des applications technologiques en tant que constituant des structures quantiques II-VI qui ont été utilisées dans des expériences de spintronique [4].

L'étude des propriétés des matériaux sous pression est devenue une activité de recherche importante. Cela est dû au développement de la cellule à enclume en diamant (dispositif qui permet de soumettre un matériau à des pressions et températures très élevées et de réaliser de nombreuses mesures physiques dans ces conditions.) et à l'extension de la plage de pression statique des mesures optiques et rayon-X [18-20]. D'autre part, plusieurs techniques de calcul pour la structure électronique et les calculs ab initio ont permis de mieux comprendre les propriétés fondamentales du matériau sous pression [21-26]. En fait, le réglage de pression a un effet important sur les propriétés

fondamentales des matériaux semi-conducteurs et peut conduire à de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés de comportement.

Malgré l'importance du semiconducteur magnétique à base de MnTe en phase zinc-blende, il n'y a eu que peu de travaux sur les propriétés fondamentales du MnTe sous pression. Pour cela, d'autres investigations du matériau d'intérêt sous pression sont nécessaires.

Les propriétés optiques des matériaux semiconducteurs jouent un rôle important dans la détermination de leurs propriétés optoélectroniques pour les dispositifs. Les chalcogénures de Mn en masse, y compris S, Se et Te, ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés optiques, de transport et magnétiques intéressantes [1-4]. Les matériaux peuvent être utilisés dans de nombreuses applications qui incluent des émetteurs verts bleus, revêtements de cellules solaires en tant que matériau fenêtre / tampon, et en tant que matériau optoélectronique pour une longueur d'onde courte. Les propriétés optiques de MnS ont également suscité un intérêt considérable pour la protobiologie [5]. Très récemment, le MnS et MnSe ont été utilisés comme matériaux d'électrode dans des batteries Li-ion [6, 7] et comme matériaux de supercondensateur [8-11] démontrant ainsi des applications liées à l'énergie intéressantes.

Parmi les alternatives de calcul des premiers principes qui se présentent, on cite la modélisation (simulation numérique) qui est un outil de base pour l'étude des propriétés physiques des matériaux. Ces modèles théoriques expliquent parfaitement les observations expérimentales et particulièrement quand l'expérience est difficilement réalisable et orientent l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. Différents modèles théoriques sont disponibles pour les chercheurs comme la méthode empirique, semi empirique et ab-initio. Ce travail de thèse a été réalisé par la méthode des premiers principes (ab-initio) en utilisant un pseudo potentiel avec ondes planes (PP-PW). Le travail est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous exposerons les notions fondamentales sur la physique des semiconducteurs, notamment, les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux semiconducteurs, dans ce chapitre nous allons parler aussi en détail sur les principales notions et lois de base des propriétés mécaniques des solides cristallins.

Le deuxième chapitre, sera consacré à la présentation du cadre théorique des calculs ab initio dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappellerons le développement des méthodes de calculs de structure électronique, et nous exposerons les fondements de la DFT. Les approximations utilisées pour traiter la partie échange et corrélation de l'énergie seront rappelées. Nous présenterons également d'autres approximations relatives aux pseudopotentiels et au développement en ondes planes. Ensuite, nous présenterons la description du codes de calcul CASTEP utilisés dans le présent

travail avec les paramètres d'entrés du code employé afin de simuler et calculer les différentes propriétés désirées.

Enfin, il nous semble naturel que dans un travail de ce genre, on finit par l'étude des cas concrets, les différents résultats obtenus de nos calculs Ab-initio des propriétés structurales, optiques, électroniques et mécaniques des composés semiconducteurs à base de manganèse (MnTe, MnS et MnSe), leurs interprétations et leurs comparaisons aux travaux théoriques et expérimentaux dans la phase cubique zinc-blende, en utilisant les méthodes décrites dans la partie théorique, feront l'objet du troisième chapitre.

Enfin, la conclusion générale permettra de résumer les principaux résultats et enseignements obtenus de ce travail.

## **Bibliographies**

- [1] R. Weidemann, H.-E.Gumlich, M. Kupsch, H.-U.Middelmann, U. Becker, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 1172.
- [2] E. Abramof, W. Faschinger, H. Sitter, A. Pesek. , *Appl. Phys. Lett.* 64, (1994) 49.
- [3] N. G. Szwacki, E. Przeździecka, E. Dynowska, P. Bogusławski, J. Kossut, *ActaPhysica* A106 (2004) 233.
- [4] P. Djemia, Y. Roussigné, A. Stashkevich, W. Szuszkiewicz, N. Gonzalez Szwacki, E. Dynowska, E. Janik, B.J. Kowalski, G. Karczewski, P. Boguslawski, M. Jouanne and J.F. Morhange, *ActaPhysicaPolonica* A. 106 (2004) 239.
- [5] M. Krause, F. Bechstedt, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26 (2013) 1963.
- [6] N. Bouarissa, A. Gueddim, S.A. Siddiqui, M. Boucenna, A. Al-Hajry, *Superlatt. Microstruct.* 72, (2014) 319.
- [7] Y. Ueda , H. Sato , M. Taniguchi , N. Happo , T. Mihara, H. Namatame , T. Mizokawa ; A. Fujimori, *J. Phys. Condens.Matter* 6 (1994) 8607.
- [8] U. Neitzel, K. Bärner, *Phys. StatusSolidi* B129 (1985) 707.
- [9] J.W. Allen, G. Lucovsky, J.C. Mikkelsen, Jr. *Solid State Commun.* 24 (1977) 367.
- [10] N. Kunitomi, Y. Hamaguchi and S. Anzai, *J. Phys.* 25 (1964) 568.
- [11] H. Franzen, C. Sterner, *J. Solid State Chem.*, 25 (1978) 227.
- [12] K. Ozawa, S. Anzai, Y. Hamaguchi, *Phys. Lett.* 20 (1966) 132.
- [13] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna and J.J. Rhyne, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12817.
- [14] W. D. Johnston, A. E.Sestrich, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 19 (1961) 229.
- [15] S.M. Durbin, J. HanSungki, O. M. Kobayashi, D.R. Menke, R.L. Gunshor, Q. Fu, N. Pelekanos, A.V. Nurmikko, D. Li, J. Gosvales, N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2087.
- [16] J. R. Buschert, F. C. Peiris, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Furdyna. *Phys. Rev. B* 49 (1994) 4619.
- [17] E. Janik, E. Dynowska, M.J. Back, M.Leszczynski, W. Szuszkiewicz, T. Wojtowicz, G.Karczewski, A.K. Zakrzewski,J.Kossut , *Thin Solid Films* 267 (1995) 74.
- [18] W. B. Holzapfel, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 29.
- [19] J. V. Badding. *Annu.Rev.Mater. Sci.* 28 (1998) 631, and references cited therein.
- [20]G. J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 483, and references therein
- [21] M. T. Yin, M. L. Cohen,*Phys. Rev. B*25 (1982) 7403.

- [22] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [23] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 107.
- [24] N. Bouarissa, *Europ. Phys. J. B* 26 (2002) 153.
- [25] N. Bouarissa, *Physica B* 406 (2011) 2583.
- [26] S. Daoud, N. Bioud, N. Bouarissa, *Mater .Sci. Semicond. Proc.* 31, (2015) 124.

---

**Chapitre I**  
*Généralités sur les propriétés  
fondamentales des semiconducteurs*

---

# Chapitre I

## *Généralités sur les propriétés fondamentales des semiconducteurs*

### **I.1. Introduction**

Les matériaux sont présentés dans de multiples domaines et prennent une place de plus en plus importante dans les systèmes que nous trouvons autour de nous ou que nous utilisons chaque jour. Les composés semi-conducteurs binaires sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, le gap énergétique, les constantes optiques et diélectriques qui sont des paramètres importants et jouent un rôle important dans les composants optoélectronique.

Une connaissance précise des différentes propriétés tels que structurales, mécaniques et le comportement élastique, ainsi que la structure de bandes du matériau étudié est nécessaire pour l'évaluation de son domaine d'application, les propriétés optiques en particulier, les transitions directes (l'absorption et émission spontanée, émission stimulée d'un photon) et les transitions indirectes sont particulièrement d'une importance principale pour l'étude et la fabrication des composants semiconducteurs magnétiques bien désiré [1].

Comme les matériaux binaires sont principaux, par leurs larges applications dans les cellules photovoltaïques, les photodiodes, et les dispositifs optoélectroniques tels que les Diodes Electro Luminescentes (DEL) ou Diode laser (DL). Les chercheurs veulent progresser ces composants semiconducteurs en exécutant des nouvelles études afin d'améliorer leurs propriétés.

Dans la suite nous présenterons les notions fondamentales sur les semiconducteurs et leurs propriétés tels que les propriétés structurales, électroniques, optiques et mécaniques.

### **I.2 Définition d'un semiconducteur et sa structure électronique**

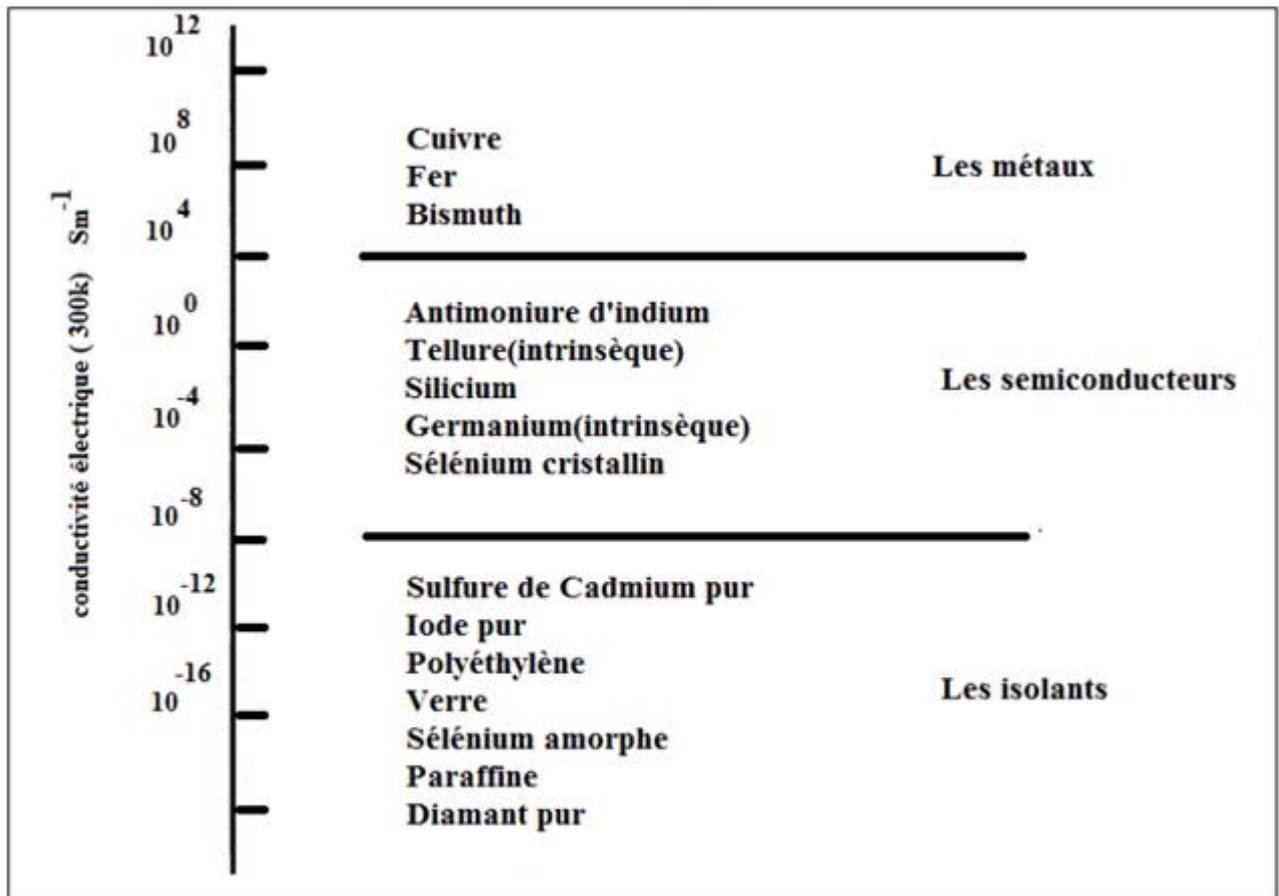
On différencie trois types de matériaux cristallins : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Ces derniers ont des propriétés de conductivité électrique intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs : à  $T = 0$  K un semiconducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente.

La conductivité des semiconducteurs varie entre  $10^{-8} \text{ S/cm} < \sigma < 10^3 \text{ S/cm}$  (silicium  $10^{-5} \text{ S/cm}$  à  $10^3 \text{ S/cm}$ ), alors que celle des métaux est de l'ordre  $10^3 \text{ S/cm} < \sigma$  (argent  $10^6 \text{ S/cm}$ ) et celle des isolants est  $\sigma < 10^{-8} \text{ S/cm}$  (diamant  $10^{-14} \text{ S/cm}$ ),

**I.2.1 Conductivité électrique :**

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. Dans l'ensemble des corps solides, le semiconducteur se distingue par des propriétés particulières. L'expression semiconducteur suggère qu'il s'agit d'un cristal qui conduit l'électricité mieux qu'un isolant et moins qu'un métal. La conductivité électrique  $\sigma$  ou son inverse, la résistivité électrique  $\rho=1/\sigma$ , sont les paramètres physiques qui pour le spectre des corps solides présentent l'un des plus vastes domaines de variation. L'influence de la pureté des matériaux semiconducteurs est primordiale pour la grandeur de la conductivité électrique. En général, la conductivité électrique dépend, en outre, de la température, de la radiation électromagnétique, du champ magnétique et toute forme d'irradiation et de défauts. Ce sont ces variations de la conductivité électrique, sous l'effet d'influences variées, qui font des semiconducteurs des matériaux important pour l'électronique et ses applications. Alors La conductivité électrique varie sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de :

- La température,
- L'éclairement,
- La présence d'impuretés,
- La pression.



**Figure.1.1 :** Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solide ; les limites entre les semiconducteurs et les métaux d'une part, les isolants d'autre part, les isolants d'autres part, ne sont pas strictes [2].

La variation de la conductivité électrique en fonction de la température suit une loi qui permet de caractériser incontestablement un semiconducteur. Quand la température augmente, la conductivité d'un semiconducteur augmente. Selon le domaine de température considéré et selon l'état de pureté du matériau [2].

### I.2.2 Notion de bandes d'énergie

Les électrons ne peuvent pas orbiter autour du noyau à n'importe quelle distance dans l'espace atomique entourant le noyau, mais seulement certaines orbites très spécifiques sont permises et n'existent que dans des niveaux discrets spécifiques. L'énergie des électrons peut prendre toute valeur à l'intérieur d'un intervalle dépendant de la structure du matériau, on parle de **bandes d'énergie**. Il peut exister plusieurs bandes auxquelles l'énergie des électrons peut appartenir : ce sont les **bandes permises**. A l'inverse, il ne peut y avoir d'électrons dont l'énergie appartient aux **bandes interdites**.

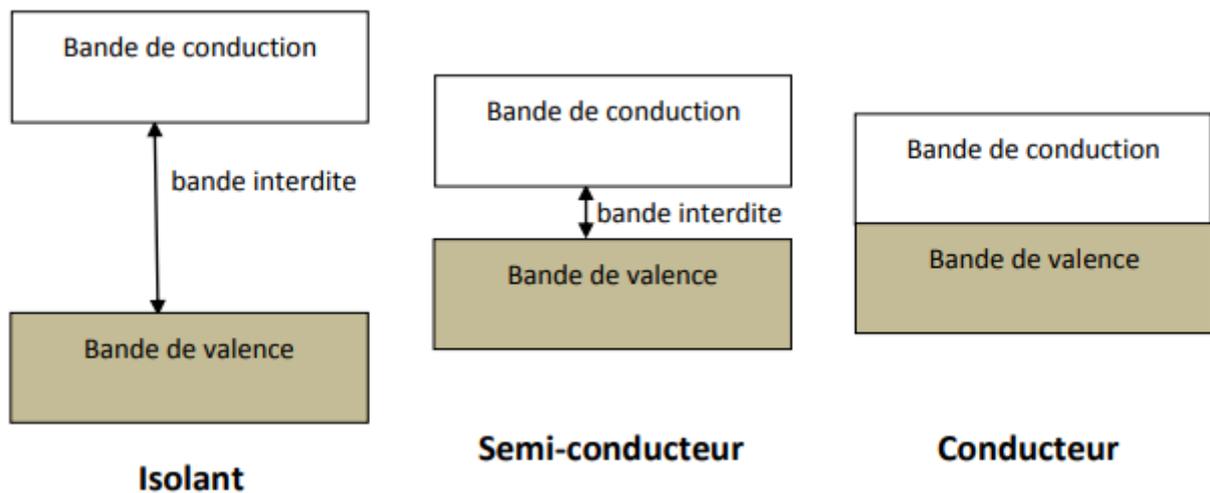
A l'état fondamental de la matière (0 Kelvin), deux bandes ont un rôle particulier [3]:

- Les bandes de faible énergie pleines, correspondant à des électrons participant au maintien de la structure cristalline ; ce sont des bandes dites de valence.

- Les bandes de haute énergie vides, correspondant à des électrons participant à la conduction électrique, sont appelées bandes de conduction

L'énergie qui sépare ces deux bandes est appelée **gap**, ou **band gap** C'est un paramètre important pour déterminer les propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs et avoir une idée sur leur domaine d'application.

Les métaux, les semi-conducteurs et les isolants se distinguent les uns des autres par leurs structures en bande. Leurs structures de bande sont montrées dans la figure ci-dessous



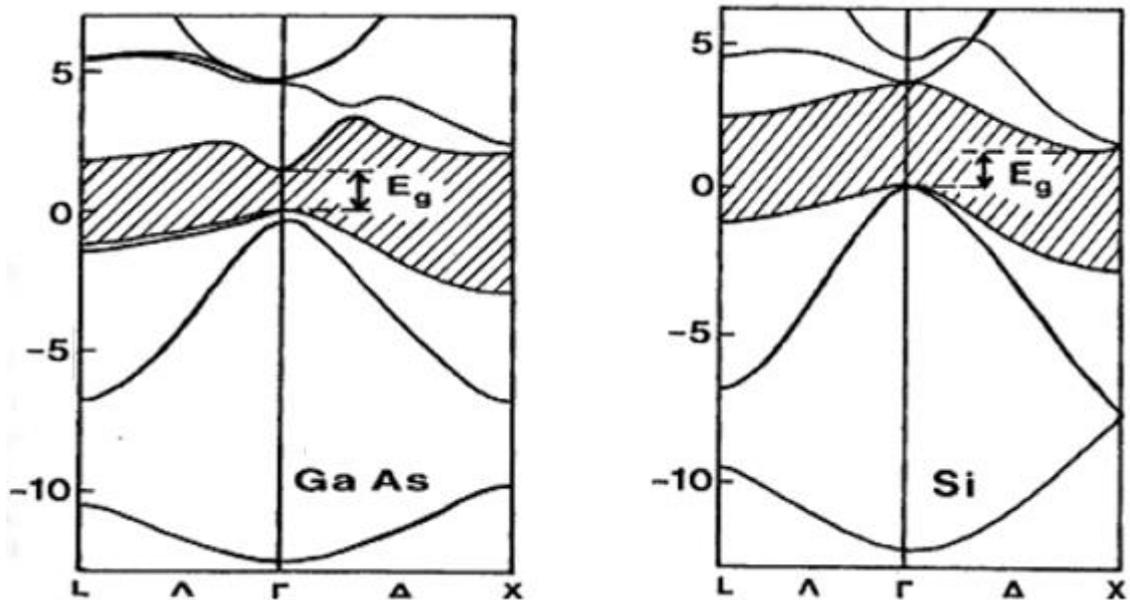
**Figure I.2 :** Structures de bande d'un isolant, semi-conducteur et un conducteur.

La bande interdite pour les isolateurs est grande, donc très peu d'électrons peuvent sauter l'écart et passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cela signifie que la conductivité électrique de l'isolant est très mauvaise [2]. Une excitation adéquate permet aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur. Par contre dans les métaux, la bande de conduction et la bande de valence se rapprochent beaucoup l'une de l'autre et peuvent même se chevaucher, avec l'énergie de Fermi ( $E_f$ ) quelque part à l'intérieur. Cela signifie que le métal a toujours des électrons qui peuvent se déplacer librement et peuvent donc toujours transporter du courant. Alors que pour les semi-conducteurs la bande interdite est plus petite, mais la moindre excitation, thermique ou électrique permet aux électrons de la bande de valence de passer à la bande de conduction, compte tenu de la conductivité limitée du semi-conducteur. A basse température, aucun électron ne possède suffisamment d'énergie pour occuper la bande de conduction et aucun mouvement de charge n'est donc possible. Au zéro absolu, les semi-conducteurs sont des isolants parfaits. La conductivité électrique du semi-conducteur n'est pas aussi élevée que celle du métal, mais elle n'est pas aussi mauvaise que celle de l'isolant électrique.

### I.2.2.1 Notion de gap direct et de gap indirect

Dans la structure de bande d'un matériau semi-conducteur, la bande interdite est la zone interdite entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) qui ne peut pas être occupée par les électrons. Le gap est la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les extrema des bandes de conduction et de valence sont caractérisés par une énergie  $E$  et un vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Dans l'espace réciproque, si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur de  $\vec{k}$  on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Par contre si ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de  $\vec{k}$  différentes, on dit que le semi-conducteur est à gap indirect.

Le phénomène de conduction dans les semiconducteurs est assuré par les porteurs de charge, ces porteurs de charge peuvent être des électrons ou des trous. La différence entre matériaux semi-conducteurs à gap direct ou indirect est importante, particulièrement pour les applications optoélectroniques qui mettent en jeu à la fois des électrons et des photons. En effet, lors de la transition d'un électron de la BV vers la BC ou de la recombinaison électron-trou, il faut conserver l'énergie (relation scalaire) et l'impulsion (relation vectorielle). La transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans changement de vecteur d'onde dans les semi-conducteurs à gap direct, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière de façon beaucoup plus efficace que dans les matériaux à gap indirect. Cette différence oriente le choix des matériaux pour les applications optoélectroniques [4].



a) Gap direct

b) Gap indirect

**Figure I.3** : Gap direct et indirect des semiconducteurs (GaAs, Si)

La largeur du gap varie en fonction de la température, généralement, cette variation est donnée par l'équation de Varshni [5] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{I.1})$$

Où  $E_g(0)$  est l'énergie de bande interdite pour  $T=0$  K,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres servant à décrire la variation de la bande interdite en fonction de la température.

### I.2.3 Conduction par électron et par trou

On peut briser une liaison de valence d'un semiconducteur si on apporte une énergie (thermique ou lumineuse) suffisante : on arrache ainsi des électrons libres (ils ne participent plus à une liaison cristalline), ces derniers peuvent avoir par la suite une transition vers la bande de conduction, les états vacants ainsi créés dans cette bande de valence, sont appelés trous, ils sont dus alors à l'interaction des électrons avec le réseau cristallin [5].

Sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, tous les électrons meurent dans une direction faisant en sorte que les trous bougent dans la direction opposée. Trous et électrons constituent les **porteurs libres intrinsèques** dont le nombre est fonction de la température. La neutralité électrique du matériau impose que les trous et les électrons soient en nombres identiques.

Les physiciens supposent donc, que cette particule imaginaire (quasiparticule) doit avoir une charge positive, le rôle important joué par ces particules et dû au fait, qu'elles réagissent comme des porteurs de charges mobiles. Ce phénomène est illustré dans les figures I.4. a, b si dessous.

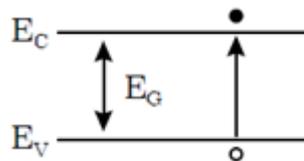


Figure I.4.a : Transition d'un électron de la BV vers la BC.

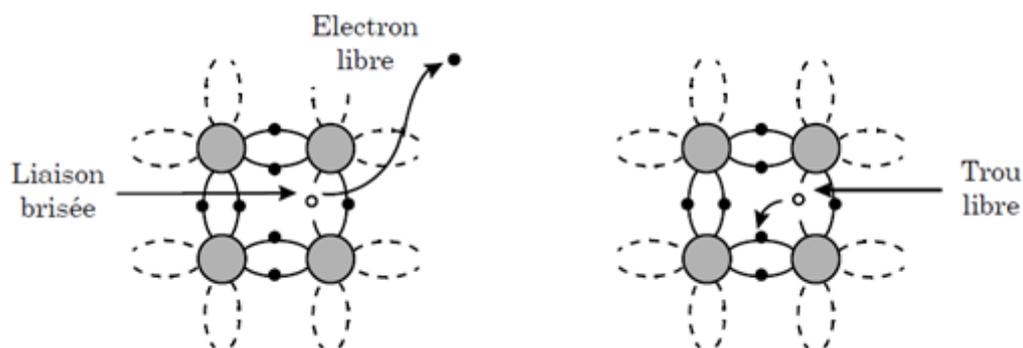


Figure I.4.b : Apparition d'un électron et d'un trou libre lors d'une rupture de liaison covalente [6].

### I.2.4 Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur est dit intrinsèque lorsqu'il ne possède aucun défaut physique, ni défaut chimique. Sa structure ne présente aucune lacune, aucune dislocations, et il n'y a aucune impureté dans le réseau (bonne qualité cristallographique).

La résistivité d'un tel semiconducteur est élevée, son usage est principalement de servir de matière première pour la fabrication des semiconducteurs extrinsèques. En pratique, il subsiste toujours un certain nombre de défauts ou d'impuretés, et le semi-conducteur intrinsèque représente en fait un cas limite idéal. Ces semiconducteurs ne conduisent pas ou très peu le courant sauf s'ils sont portés à haute température [6]. Dans un semi-conducteur intrinsèque, les porteurs de charge ne peuvent être fournis que par les atomes du réseau, un lien de valence est rompu par l'énergie d'agitation thermique, un électron est ainsi libéré, il vient d'effectuer une transition de la bande de valence à la bande de conduction, on parle de la conductivité intrinsèque qui augmente avec la température.

### I.2.5 Semiconducteur extrinsèque

Un semiconducteur extrinsèque est un semi-conducteur pour lequel, à l'équilibre thermodynamique, la concentration en électrons est différente de la concentration en trous. Cette différence est obtenue le plus souvent en introduisant dans le matériau de manière intentionnelle une faible concentration d'impuretés de nature contrôlée. Cet ajout est appelé *dopage*. Il a une influence considérable sur les propriétés des semi-conducteurs. Les éléments chimiques choisis comme dopant présentent une valence différente de celle du semiconducteur. Ils se positionnent dans son réseau en site substitutionnel, c'est-à-dire en remplacement de certains atomes.

### I.2.5 Semi-conducteurs dopés

Le dopage peut être créé de deux manières :

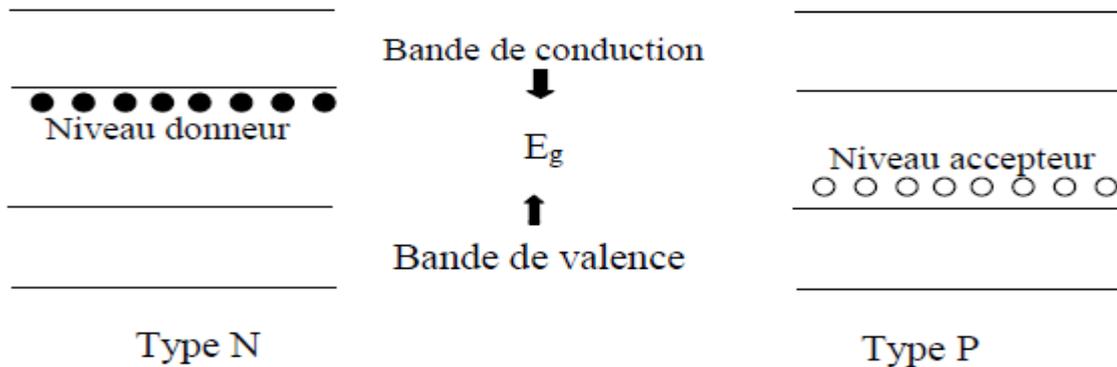
Si le cristal est dopé avec des atomes possédant un électron de valence supplémentaire, cet électron ne sera pas lié à un atome en particulier et pourra se déplacer librement à travers le réseau : *type-n*

Si le cristal est dopé avec des atomes possédant un électron de valence de moins, il y aura donc un trou parmi les électrons de valence. Ce trou peut être rempli par un électron de valence d'un atome voisin, mais cela créera un autre trou. Ce trou peut être vu comme une charge positive mobile : *type-p*.

Du point de vue des bandes d'énergie (figure I.5) :

**a. Type-n** : Les atomes d'impureté (appelés donneurs) produisent des niveaux remplis au-dessous de la bande de conduction. Les électrons de ces niveaux peuvent donc atteindre aisément ( $\sim 0,05$  eV) la bande de conduction. Ce sont les porteurs de charge mobiles. Les électrons sont dans ce cas appelés *porteurs majoritaires*. Cependant il existe aussi quelques trous créés par l'énergie thermique. Ces trous qui ne proviennent pas des impuretés sont appelés porteurs *minoritaires*.

**b. Type-p :** Les atomes d'impureté (appelés accepteurs) produisent des niveaux vides au-dessus de la bande de valence. Les électrons de la bande de valence peuvent atteindre ces niveaux aisément ( $\sim 0,05$  eV). Les trous laissés derrière eux dans la bande de valence sont les porteurs de charge mobiles. Les trous sont dans ce cas appelés *porteurs majoritaires*. Cependant il existe aussi quelques électrons créés par l'énergie thermique. Ces électrons libres qui ne proviennent pas des impuretés sont appelés porteurs *minoritaires* [7].



**Figure I.5 :** La structure de bandes des semiconducteurs type n et p

## I.6 Conclusion

Les matériaux semiconducteurs font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques intéressantes tel que optoélectronique, ou même photovoltaïque. La bonne connaissance des différentes propriétés de ces matériaux tels que Les propriétés structurales, optiques et mécaniques ainsi que leurs comportements sont très intéressantes pour l'évaluation de leur domaine d'application et l'amélioration des performances de ces dispositifs.

## I.3 Les propriétés structurales des semiconducteurs

Les propriétés structurales sont importantes dans l'étude des différentes propriétés physiques (élastiques, électroniques, optiques) d'un matériau d'un point de vue microscopique. Pour une bonne maîtrise des composants semiconducteurs, il est évidemment nécessaire, d'avoir une connaissance des propriétés structurales de ces matériaux semiconducteurs. Dans cette partie on étudie la structure cristalline (Zinc Blende et Rock Salt), le paramètre cristallin et le réseau réciproque.

### I.3.1 Les semiconducteurs cristallins

L'état cristallin se distingue des autres états solides par sa structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes appelé motif du cristal ou maille suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le

résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes [6].

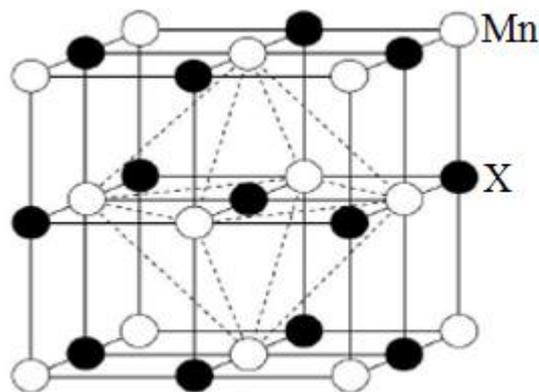
### I.3.1.1 La structure Zinc-Blende et rock Salt :

Les semiconducteurs dont ils sont question dans cette recherche sont des composés semiconducteurs binaires ( $MnX$ ) formés de manganèse (Mn) et d'un élément X de la colonne VI (avec X soit Te, S ou Se) de la classification périodique de Mendeleïev.

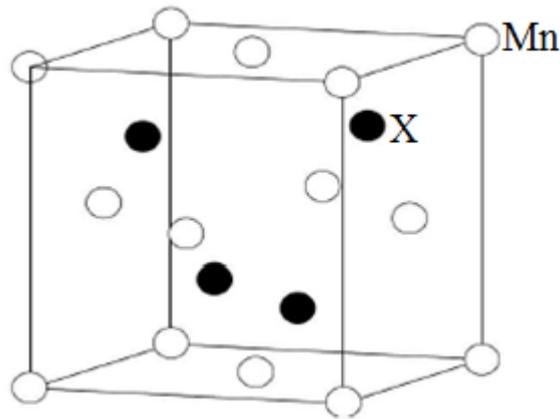
Les structures zinc-blende ou ZnS notée (ZB) dite sphalérite et structure de chlorure de sodium ou NaCl (rock Salt) notée (RS), sont considérés comme étant les structures les plus usuelles des composants semiconducteurs binaires de type  $MnX$ . En générale, le  $MnX$  cristallise dans les deux structures ZB et RS, nous présentons sur les figures I.6 et I.7 les deux types de structures.

Les atomes Mn dans les phases ZB et RS forment un réseau cubique à face centrée (cfc) avec différentes coordinations de l'atome X (X représente l'autre espèce soit : Te, S, Se). Dans la structure RS (figure I.7), les atomes X sont localisés aux sites octaédriques du cfc et chaque atome Mn possède six atomes premiers voisins de X. Tandis que dans la structure ZB, ils occupent les sites tétraédriques du cfc et chaque atome Mn possède quatre coordinations avec l'atome de l'élément X. En d'autres termes, la structure RS formée de deux structures cfc interpénétrées et décalées de  $(a/2, a/2, a/2)$  selon la direction [111], quant à la structure ZB, les deux structures cfc sont décalées de  $(a/4, a/4, a/4)$  [8].

Il a été montré expérimentalement que la plupart des semiconducteurs binaire se cristallisent dans la structure de type ZB comme le MnTe, MnS et le MnSe, Et subissent un changement de phase sous l'effet de la pression et de la température. Nous citons par exemple, le MnS qui change de phase (ZB vers RS) sous l'effet de la pression (d'après nos calculs la pression de transition  $P_t$  est environ 1.3 GPa) [9].



**Figure I.6 :** Représentation schématique de la structure cristalline rock Salt (RS). Les sphères vides et pleines désignent, respectivement, les atomes Mn et X du composé  $MnX$ .

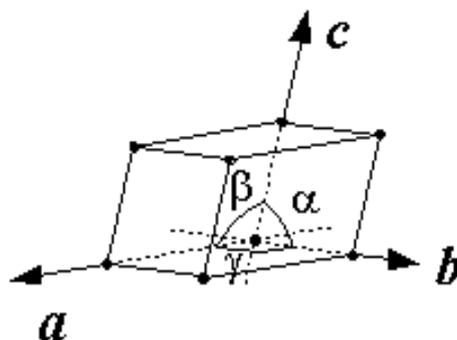


**Figure I.7 :** Représentation schématique de la structure cristalline zinc-blende (ZB). Les sphères vides et pleines désignent, respectivement, les atomes Mn et X du composé  $MnX$ .

### I.3.1.2 Paramètre cristallin

Les paramètres cristallins, aussi appelés paramètres de maille, sont des grandeurs utilisées pour décrire la maille d'un cristal. On distingue trois longueurs  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , qui déterminent entièrement le parallélépipède qui est la maille, les six grandeurs sont présentés sur la figure (I.8). La détermination des paramètres de maille est la première étape pour déterminer la structure d'un cristal et permet de calculer la densité des atomes. Il est noté que les paramètres cristallins d'un matériau ne sont pas constants mais varient, en particulier en fonction de la température, de la pression et de la présence de défauts ponctuels.

Dans le cas du réseau cubique, on ne cite qu'un paramètre de maille,  $a$  (puisque  $a = b = c$ , et que  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )



**Figure : I.8 :** Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.

La détermination d'une structure cristalline consiste à déterminer la position des atomes dans la maille, les paramètres de sa maille, son réseau de Bravais, son groupe d'espace. Dans la pratique, on utilise des méthodes basées sur l'utilisation des techniques optiques, comme la diffraction de

rayons X, de neutrons ou d'électrons, Cette diffraction dépend elle-même de la structure cristalline et de la longueur d'onde de la radiation [6]. Les paramètres de maille du cristal sont calculés à partir de ceux du réseau réciproque. Cette étude nous a énormément incités pour mener une exploration des interactions rayonnement matière par l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs.

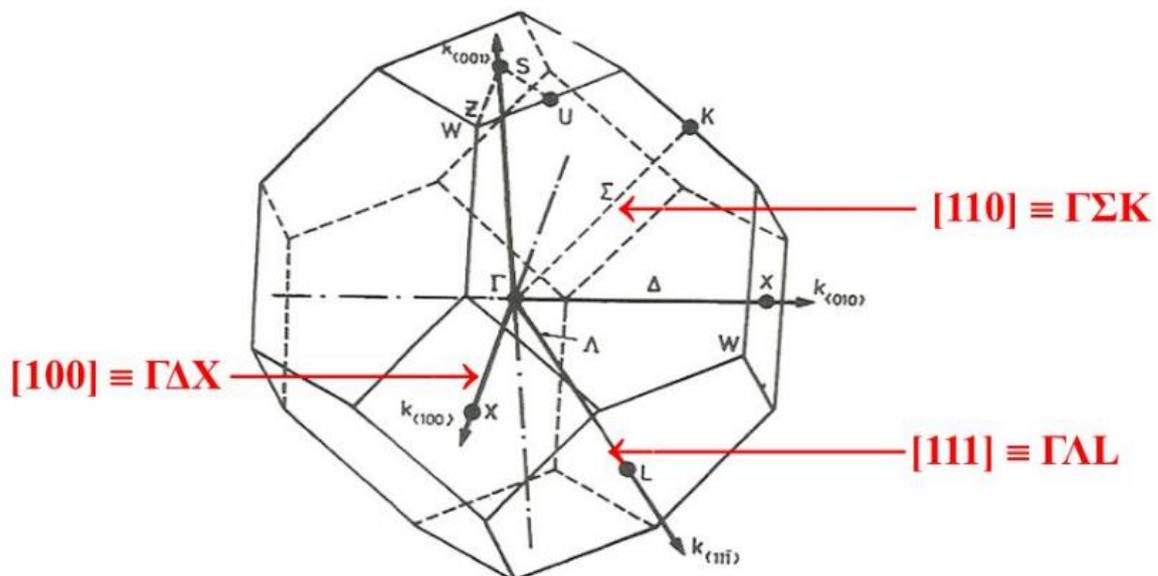
### I.3.1.3 Le réseau réciproque

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées (énergie-vecteur d'onde) dans lequel on représente les variations des fréquences de vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique).

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure I.9.

Elle présente un centre de symétrie à l'origine noté ( $\vec{k}$ ) et des axes de symétrie. Rappelons que la zone de Brillouin des réseaux cfc a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube, comme cela est illustré sur la figure I.9. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie :

- les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ),
- les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Lambda$ ),
- les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).



**Figure I.9 :** La première zone de Brillouin d'un cristal zinc-blende et ces directions cristallographiques

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante :

- points  $X$  de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ ,
- points  $L$  de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ ,
- points  $K$  de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

Il est à noter que les deux sous-réseaux cfc de la structure zinc-blende, du fait de leur décalage  $a/4$  [111], ne sont pas centrosymétriques. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées.

#### I.4 Les propriétés optiques des semiconducteurs

L'étude des propriétés optiques des semiconducteurs sont importantes pour deux raisons principales :

D'une part, pour traiter les propriétés caractéristiques de l'interaction matériau semiconducteur et rayonnement électromagnétique (l'absorption sélective donnant une couleur au matériau, la réflexion de la lumière, ainsi que l'émission) et l'utiliser comme moyen de mesure donnant certaines valeurs spécifiques telles que le gap énergétique (seuil d'absorption), distributions des niveaux d'impuretés etc. D'autre part, pour utiliser les interactions électromagnétiques avec les semiconducteurs en vue de développer des applications et des dispositifs optiques [10].

On note aussi que Les propriétés optiques des semi-conducteurs (absorption, réflexion, transmission) sont extrêmement liées à leur structure électronique, sachons que les propriétés optiques se manifeste sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons.

Dans ce qui suit nous allons voir brièvement quelques notions, utiles pour la compréhension des interactions lumière-matière.

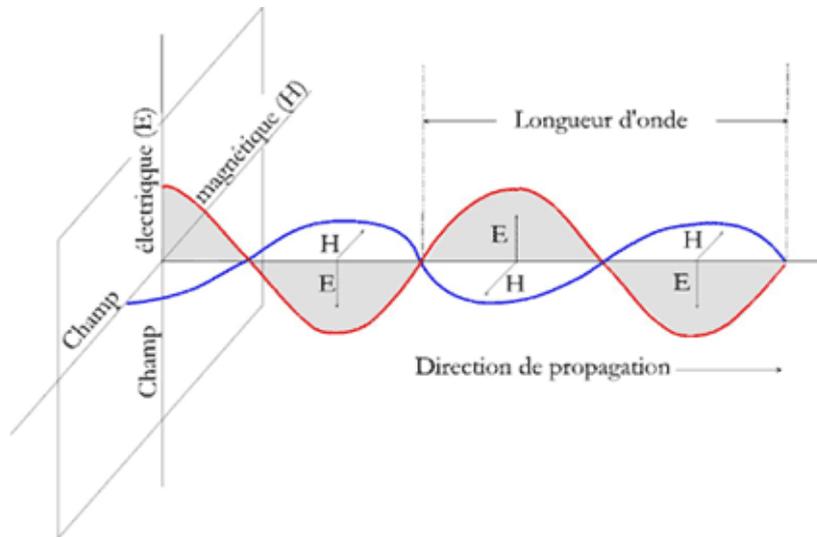
##### I.4.1 Définition des ondes électromagnétiques

Une onde électromagnétique est une combinaison de deux perturbations ; l'une est électrique, l'autre est magnétique. Ces deux perturbations oscillent dans le même temps mais dans deux plans perpendiculaires [11].

Pour créer un champ électromagnétique, il suffit d'avoir :

- un champ électrique par la présence de charges électriques (des particules chargées, comme les électrons et les protons).
- un champ magnétique en provoquant le déplacement de ces mêmes charges Electriques (courant électrique) qui va donner à son tour un champ magnétique.

Les ondes électromagnétiques ne sont alors que la propagation couplée de ces deux champs ainsi créés. La figure ci-dessous schématise la forme de cette onde :

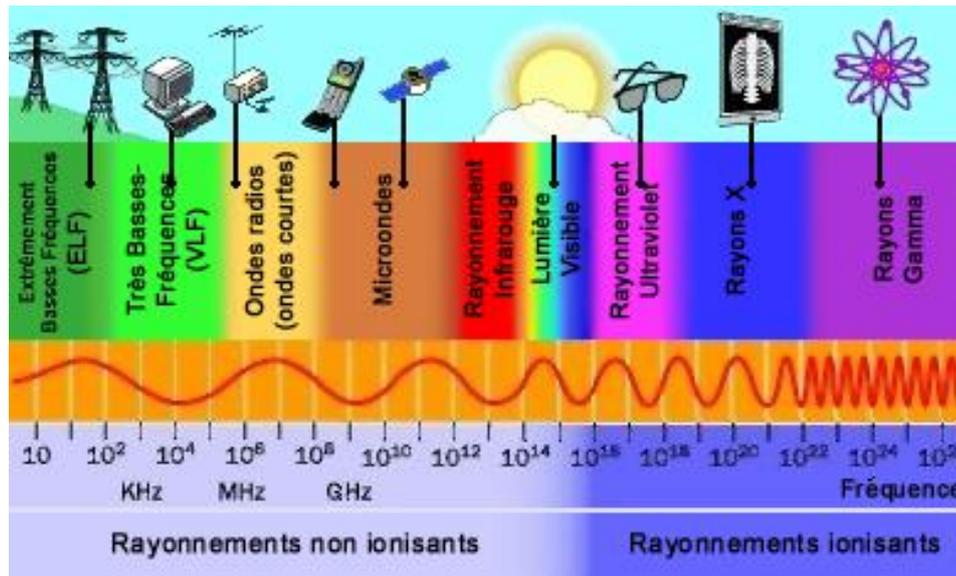


**Figure I.10 :** L'onde électromagnétique.

Une onde électromagnétique est aussi caractérisée par sa longueur d'onde et sa fréquence.

#### I.4.2 Le spectre électromagnétique :

Le spectre électromagnétique représente la répartition de toutes les ondes électromagnétiques possibles en fonction de leurs longueurs d'onde, de leurs fréquences ou bien encore de leurs énergies (figure I.11). Le spectre électromagnétique s'étend des courtes longueurs d'onde (dont font partie les rayons gamma et les rayons X) aux grandes longueurs d'onde (micro-ondes et ondes radio). On peut classer donc les différents types de rayonnement électromagnétique selon leur longueur d'onde ou selon leur fréquence. Les plus basses fréquences correspondent aux ondes radio (produites par le mouvement des électrons dans les antennes émettrices), puis à une fréquence un peu plus élevée : les micro-ondes qui ont la particularité de faire vibrer les molécules d'eau. Ensuite, viennent les infrarouges, invisibles à nos yeux, comme ceux émis par le corps humain par exemple. Puis vient la lumière visible (du rouge au bleu), puis les ultra-violets (émis par le soleil, qui sont très énergétiques). De fréquence encore plus élevée (et de plus forte énergie), on arrive aux rayons X qui sont si énergétiques qu'ils peuvent traverser le corps humain (mais pas les os, d'où leur intérêt en radiographie), et enfin, les rayons gamma qui traversent tout, issus de réactions nucléaires [12].

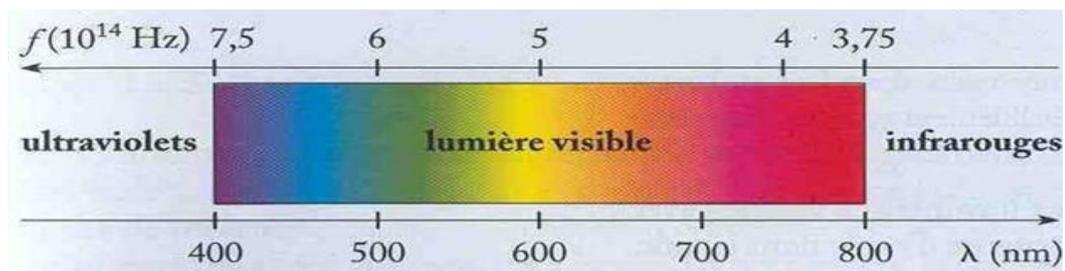


**Figure I.11 :** Le spectre électromagnétique représente la répartition de toutes les ondes électromagnétiques possibles en fonction de leurs fréquences et leurs applications [12].

#### I.4.3 La lumière visible

On désigne par le terme de « lumière visible » appelée aussi spectre optique, la partie du spectre du rayonnement électromagnétique perceptible par l'œil humain.

Le spectre visible est bien continu, on peut dire qu'il n'y a pas de frontière entre une couleur et la suivante. Les longueurs d'ondes de la lumière visible s'échelonnent d'environ 380 nm (violet) à 780 nm (rouge), Ces limites rapprochées sont présentées sur la figure I.12 [6].



**Figure I.12 :** La lumière visible et ces limites rapprochées [10].

#### I.4.4 Notions de photon et sa couleur :

Le photon est la particule élémentaire de la lumière, Il possède simultanément les propriétés d'une onde et celle d'une particule (Dualité onde-corpuscule), Il a une masse nulle et ne porte pas de charge électrique. A chaque photon est associée une onde sinusoïdale de fréquence  $\nu$ . Le photon est un concept pour expliquer les interactions entre les rayonnements électromagnétiques et la matière [13].

L'énergie transportée par le photon est égale à :

$$E = h \nu = \frac{h}{T} = \hbar \omega \quad (\text{I.2})$$

Où :

$h$  : La constante de Planck ( $6,626069 \times 10^{-34}$  J.s)

$\omega$  : La pulsation,

$\nu$  : La fréquence du rayonnement,

$T$  : La période.

Avec,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Et qui peut être écrite de la manière suivante :

$$E(\text{eV}) = \frac{h c}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda(\mu)} \quad (\text{I.3})$$

Le déplacement dans le vide du photon est désigné par la relation suivante :

$$c = \lambda \nu = \frac{\lambda}{T} \quad (\text{I.4})$$

Où :

$\lambda$  étant la longueur d'onde,

$c$  : est la vitesse de la lumière (exactement 299 792 458 m/s)

Dans le cas d'une interaction rayonnement matière, c'est l'énergie du photon qui va être échangée. Lors d'une interaction avec le matériau, la lumière peut communiquer de l'énergie aux particules qui peuvent aussi se débarrasser d'un excès de l'énergie en émettant un photon. Chaque photon a une couleur précise. La couleur du photon est lié à son énergie, plus le photon est bleu plus il transporte de l'énergie, plus il est rouge moins il l'en transporte. Donc on peut dire que, la couleur du photon émis par l'électron dépend de la différence d'énergie entre les deux orbitales relatives au saut de l'électron, autrement dit, entre les niveaux d'énergie de leur structure de bandes.

#### I.4.5 L'interaction rayonnement-matière

L'interaction de la lumière avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Ces propriétés peuvent interpréter selon trois processus : l'absorption, l'émission instantanée et l'émission stimulée.

### I.4.5.1 L'absorption fondamentale de la lumière

Un des phénomènes importants dans la description des propriétés optiques des semiconducteurs. Cela se produit parce que le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence d'énergie  $E_1$  vers un état vide de la bande de conduction d'énergie  $E_2$ , l'énergie du photon  $h\nu$  est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ). Le phénomène est illustré sur la figure I.13 ci-dessous en spécifiant les différents cas possibles. Ce processus sera mis à profit dans les capteurs de rayonnement tel que Les cellules photovoltaïques à couches minces.

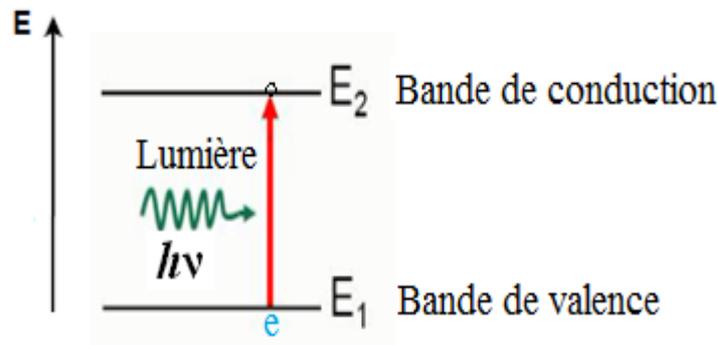


Figure I.13 : L'absorption fondamentale stimulée.

### I.4.5.2 Emission spontanée

De la même manière, un électron dans un état excité n'y demeure pas longtemps ( $10^{-8}$  s environ en moyenne). Il a tendance à revenir à son état et peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence. Une recombinaison électron-trou aura lieu avec émission d'un photon d'énergie  $h\nu$  c'est l'émission spontanée (figure I.13). Celle-ci est un phénomène aléatoire, car on ne peut pas prévoir quand et comment la transition se fera, et le photon est émis selon une direction aléatoire. Ce phénomène est mis en évidence par les émetteurs de rayonnement et les diodes électroluminescentes [6].

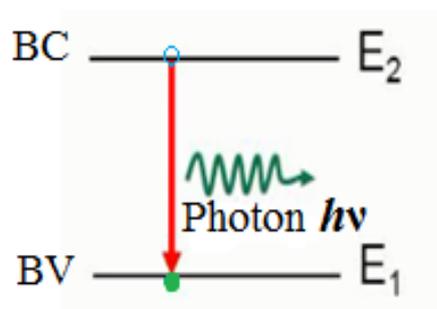


Figure I.13 : L'émission spontanée.

### I.4.5.3 Emission stimulée

Il existe une troisième possibilité de transition, quand un photon ayant exactement la différence d'énergie  $\Delta E = h\nu$  entre deux états  $E_1$  et  $E_2$  passe à proximité d'un électron dans l'état  $E_2$ , il peut faciliter la transition de l'électron vers l'état  $E_1$ . Il y a alors émission d'un nouveau photon d'énergie  $\Delta E$ . ce photon est en tout point identique au photon incident. Ce phénomène porte le nom d'émission stimulée (figure I.14). Pour que l'émission stimulée se produise, il faut que l'électron se trouve dans l'état excité instable (nommé  $E_2$ ) au moment où le photon incident arrive.

L'idée maitresse de l'émission stimulée de photons est d'obtenir deux photons identiques à partir d'un seul photon incident, cette émission jouant un rôle important dans les dispositifs de génération de lumière (cohérente) comme les diodes électroluminescentes et les diodes lasers.

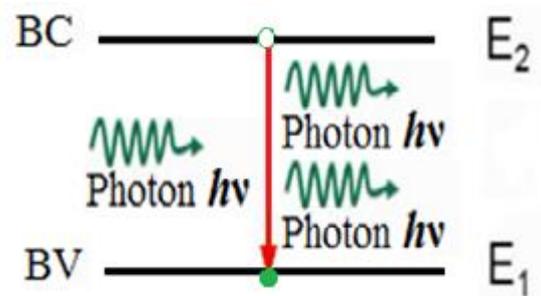


Figure I.14 : L'émission stimulée.

### I.4.6 Phénomène de recombinaison dans les semiconducteurs

#### I.4.6.1 Recombinaisons radiative et non radiative

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans les semiconducteurs : La recombinaison radiative et la recombinaison non radiative. Dans le premier mécanisme, la recombinaison des partenaires se manifeste sous forme d'émission d'énergie de photon. On distingue plusieurs processus dans le second mécanisme :

- La recombinaison par effet Auger : l'énergie des partenaires qui se recombinent est transférée à une troisième particule qui devient chaude. Ce mécanisme trouve son analogue dans le processus de désexcitation des atomes.
- La recombinaison excitonique : c'est le cas dans lequel l'électron et le trou forment un exciton.
- La recombinaison phonique : dans ce cas l'énergie des partenaires est transférée au réseau [4].

#### I.4.6.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges

Les centres de recombinaison sont dus aux atomes d'impuretés. Les niveaux pièges sont des niveaux de défauts qui captent soit un électron soit un trou puis les relâchent. Ils correspondent respectivement à un niveau piège d'électron et à un niveau piège de trou.

Dans les semiconducteurs, les atomes d'impuretés se comportent comme des centres de recombinaisons. En générale, Les deux cas peuvent être se présenter :

- Un défaut, portant une charge négative, capte un électron de la bande de conduction puis il capte un trou de la bande de valence.
- Un défaut, chargé positivement, capte un trou de la bande de valence puis il capte un électron de la bande de conduction.

#### I.4.7 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre physique important caractéristique des composants optoélectronique décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci. C'est une grandeur qui caractérise le pouvoir qu'un matériau possède à ralentir et à dévier la lumière. Cet indice de réfraction est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ( $C = 299\,792\,458\text{ km/s}$ ) et la vitesse de la lumière dans le matériau.

L'indice de réfraction dépend du type de matériau utilisé qu'il soit monocristallin, polycristallin ou amorphe et du taux d'impuretés dans le matériau. En général, il est lié au gap énergétique du matériau, plus le gap est grand, plus l'indice est petit. Donc pouvoir choisir un indice pour une application quelconque revient à ajuster ce gap c.à.d. affiner la structure du matériau pour qu'il puisse répondre aux exigences de l'application.

L'estimation de ce paramètre est importante pour les cellules photovoltaïques, les guides d'ondes optiques et les détecteurs et dans les structures optoélectroniques ; comme les diodes laser à hétérojonctions, les amplificateurs optiques et les fibres optiques [6, 10].

L'indice optique peut être décomposé en une partie réelle et une partie imaginaire :  $\tilde{n} = n + ik$ .

La partie réelle,  $n$ , est appelée indice de réfraction. Cette grandeur est liée à la vitesse de la propagation de la lumière dans la matière. La partie imaginaire  $k$ , est liée à l'absorption de la lumière par le matériau. Du point de vue de l'optique, cette grandeur, ne dépendant que de la structure atomique et électronique du matériau, est sa propriété caractéristique intrinsèque [14].

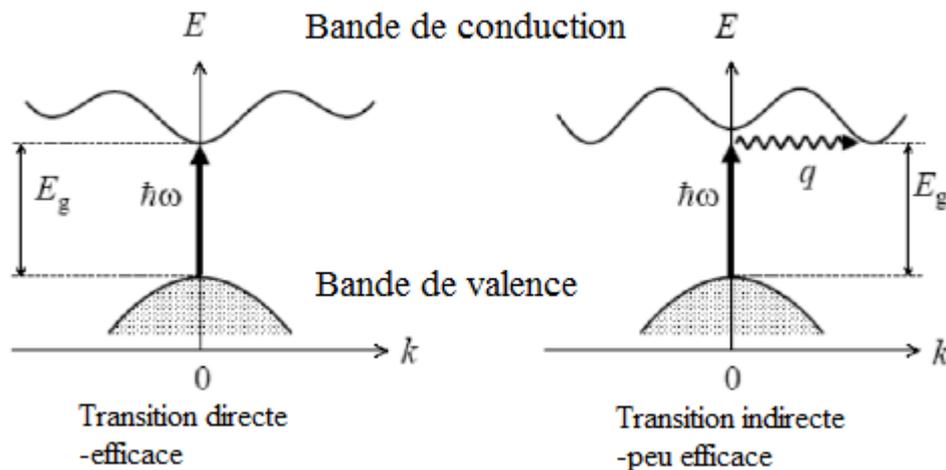
#### I.4.8 Les transitions directes et indirectes

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde  $k$  (quantité de mouvement). On note que le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons.

D'une façon très schématisée, on a illustré, dans la figure I.15, la structure de bande de deux semiconducteurs à gap direct et à gap indirect. Dans un semiconducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction est juste au-dessus du maximum de la bande de valence. Les recombinaisons

radiatives (c'est-à-dire verticales dans l'espace des  $k$ ) vont se produire entre ses deux niveaux sans qu'il y ait de changement appréciable de la quantité de mouvement  $k$ . Dans une transition optique directe, comme on peut le voir, un électron passe d'un état excité à un état désexcité de telle sorte que toute la différence d'énergie entre ces deux niveaux devient l'énergie du photon. Au contraire, dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect, le minimum de la bande de conduction est situé à droite (ou à gauche) du maximum de la bande de valence et les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu qu'à l'aide d'une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon ( $q$ ) pour conserver la quantité de mouvement lors de la transition, donc elle nécessite l'intervention simultanée de deux quanta (photon et phonon) [15].

C'est la raison pour laquelle les processus d'absorption ou d'émission d'un photon au voisinage du gap fondamental sont importants dans les matériaux à gap direct que dans ceux à gap indirect [6]. Le phonon est une notion de mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde-corpuscule. On peut se figurer les phonons comme un quantum d'énergie résultant des vibrations collectives des atomes dans un solide cristallin dû à l'échange d'énergie absorbée lors d'une génération électron-trou, ou dissipée lors d'une recombinaison.



**Figure I.15 :** Transition directe et indirecte.

Dans l'étude des composants optoélectroniques, il est important d'avoir en esprit la relation énergie - longueur d'onde pour traduire en (eV) la caractéristique d'un rayonnement définie en  $\mu\text{m}$  [6, 16].

Si la valeur de l'énergie du phonon  $\frac{1.24}{\lambda(\mu)} < E_g(\text{eV})$ , le cristal semiconducteur sera transparent. Il devient opaque lorsque  $\frac{1.24}{\lambda(\mu)} > E_g(\text{eV})$ .

Le photon a alors une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Les transitions optiques dans les semiconducteurs à gap directe et indirecte sont conditionnés par les règles qui régissent les chocs élastiques entre deux particules, le photon et l'électron ainsi que le phonon, ces règles sont : la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement. On désigne par  $i$  et  $f$ , les états initial et final de l'électron, et par l'indice  $p$  l'état du Photon et  $p_h$  l'état du phonon, les règles de conservation décrivent par les relations suivantes :

$$E_f - E_i = E_p \pm E_{ph} \quad (I.4)$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{k}_p \pm \vec{q} \quad (I.5)$$

Où

$\vec{k}_{f,i}$  est le vecteurs d'onde de l'état final et initial ;

$\vec{k}_p$  est le vecteur d'onde du photon ;

$\vec{q}$  est vecteur d'onde du phonon.

Le signe (+) correspond à l'absorption et le signe (-) à l'émission. Notez que le vecteur d'onde d'un photon est négligeable devant celui de l'électron,

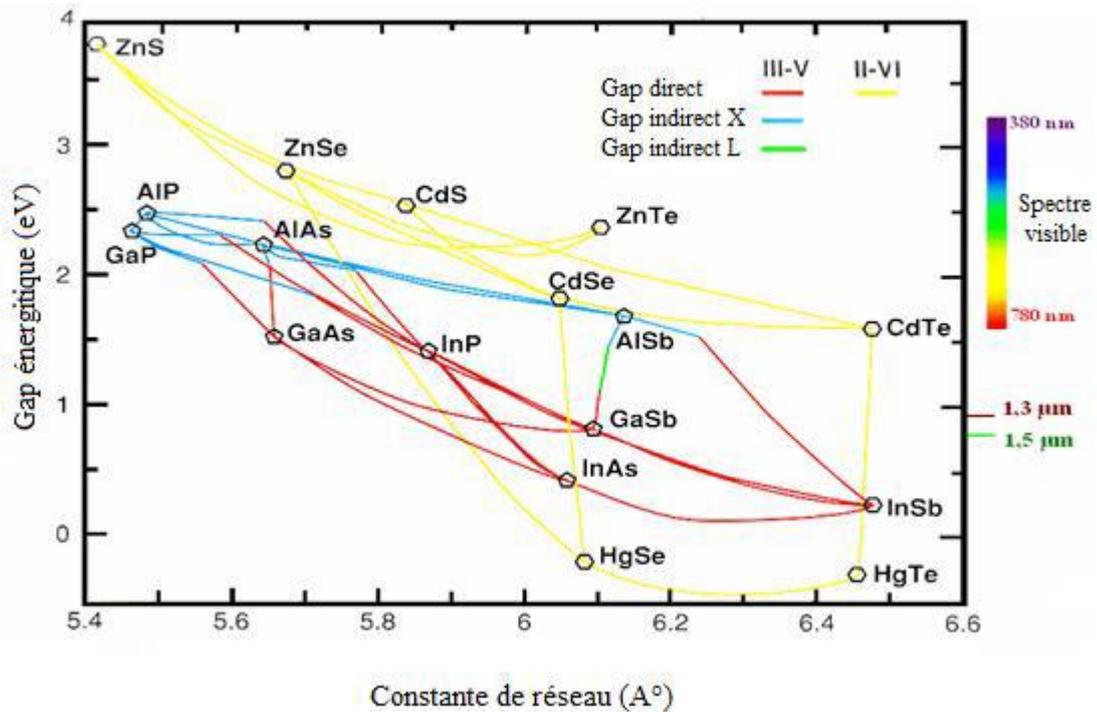
Pour une transmission directe l'équation (I.5) s'écrit alors :

$$\vec{k}_f \approx \vec{k}_i \quad (I.6)$$

Par contre, le phonon de vecteur d'onde ( $\vec{q}$ ) est requis pour une transition indirecte, l'équation (I.5) s'écrit tout simplement :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (I.7)$$

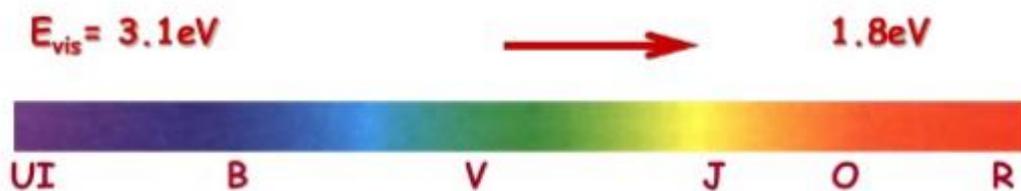
La figure I.16 représente les semiconducteurs à gap direct et à gap indirect et leur spectre d'émission correspondant [11].



**Figure I.16 :** Semiconducteurs à gap direct et à gap indirect et leur spectre d'émission [11].

#### I.4.9 Couleurs des semiconducteurs

Les semi-conducteurs qui devraient être mats, vitreux, terreux, ou autre dans le noir si cela était visible, possèdent un gaz d'électrons libres dès qu'ils sont éclairés par la lumière dans le domaine du visible. Les semi-conducteurs dont la bande interdite est un peu plus large vont absorber des photons de plus forte énergie (violet bleu) pour libérer leurs électrons. Ils vont alors nous apparaître avec des couleurs chaudes jaune-rouge, comme le soufre, le réalgar, l'orpiment, ou le cinabre. Donc la couleur d'un semiconducteur intrinsèque est liée à la largeur du gap (Figure I.17).



**Figure I.17** Couleurs des semiconducteurs intrinsèques.

Si l'énergie du visible des photons  $E_{vis} > E_{gap}$ , les photons sont absorbés,

Si l'énergie du visible des photons  $E_{vis} < E_{gap}$ , les photons sont transmis,

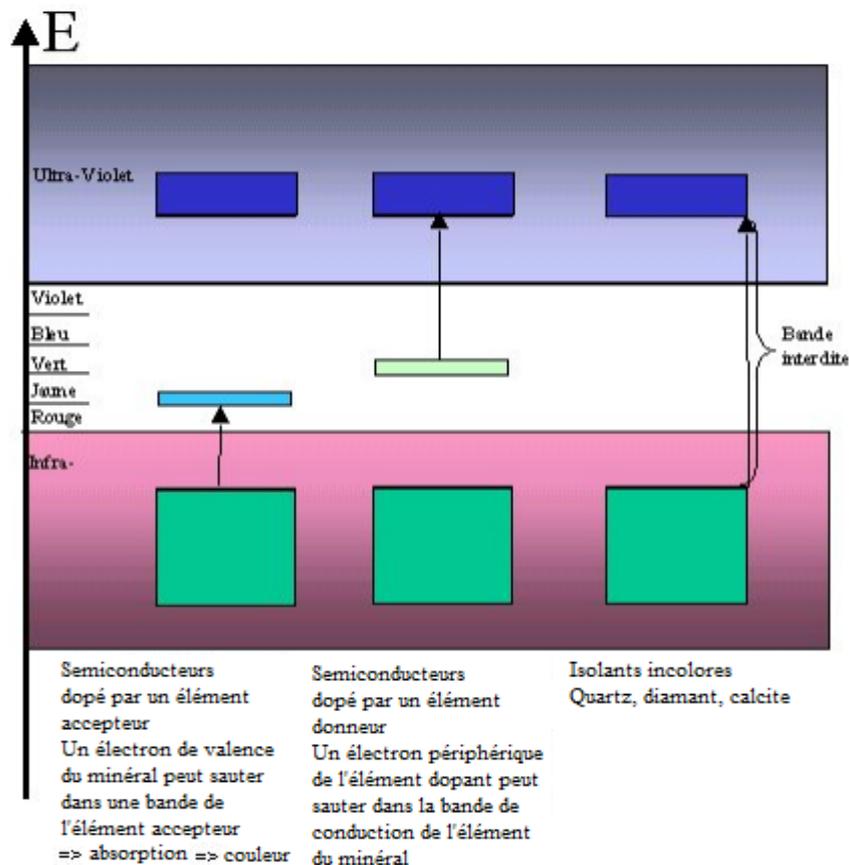
Si l'énergie de photon est dans la gamme de  $E_{gap}$  ceux ayant une énergie supérieure à  $E_{gap}$  sera absorbé. On voit la couleur de la lumière transmise.

Si toutes les couleurs sont transmises la lumière est blanche.

Les semiconducteurs et les isolants qui ont une bande interdite plus importante n'absorbent pas dans le visible et ce mécanisme de la théorie des bandes n'affecte pas leurs couleurs.

Toutefois, des semiconducteurs, comme le diamant, peuvent être dopés par des éléments accepteurs ou donneurs d'électrons (Figure I.18), sous formes d'impuretés et qui peuvent les colorer. Les éléments donneurs sont des éléments dont le niveau d'énergie de la bande de valence est proche du niveau de conduction de l'élément de base du minéral (le carbone dans le cas du diamant). Un photon du visible peut alors fournir suffisamment d'énergie à un électron superficiel de l'élément donneur pour qu'il saute jusqu'au niveau de la bande supérieure du semiconducteur. Il y a alors absorption d'un photon d'une longueur d'onde donnée et coloration.

Un élément accepteur, lui, a un niveau d'énergie vacant légèrement supérieur au niveau de valence du semiconducteur, un photon du visible peut ainsi fournir l'énergie nécessaire à un électron de valence du semiconducteur pour sauter sur le niveau d'énergie sans électron de l'élément accepteur. Et comme précédemment, il y a absorption et donc coloration [17].



**Figure I.18 :** Coloration par dopage des semiconducteurs intrinsèquement incolores [17].

#### I.4.10 Relation entre transmission et absorption

On définit la transmission et l'absorption par *La loi de Lambert* :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (I.8)$$

Où

$I_0$  : L'intensité du faisceau incident,

$I$  : L'intensité du faisceau transmis,

$X$  : Distance de pénétration de la lumière dans un matériau à partir d'une surface,

$\alpha$  : Coefficient d'absorption linéaire totale ( $\text{cm}^{-1}$ ), il tient compte de la perte d'intensité à partir des centres de diffusion et des centres d'absorption.  $\alpha$  tend vers zéro pour un isolant pur.

## I.5 Propriétés élastiques et mécaniques des solides cristallins

### I.5.1 Introduction

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale tant sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes, que sur celui de la recherche appliquée où il s'agit de dimensionner des systèmes pour des applications spécifiques. Sur un autre plan, les propriétés élastiques permettent de prédire, au travers de leur variation, l'évolution d'autres propriétés [18].

Dans la région proche de l'équilibre des atomes, le comportement élastique d'un matériau est décrit par une relation entre la contrainte et la déformation. Cette relation est linéaire et réversible et le solide reprend ses dimensions et sa forme initiale après la suppression des forces qui produisent la déformation. Une approximation très largement utilisée, introduite par Hooke, valable dans la limite des faibles déformations. Cette approximation suppose la proportionnalité entre contrainte et déformation, ces deux dernières sont décrites respectivement par des deux tenseurs symétriques de 2<sup>ème</sup> ordre  $\sigma_{ij}$  et  $\epsilon_{ij}$ . La proportionnalité entre les deux tenseurs introduit deux constantes caractéristiques du matériau.

Pour un matériau isotrope (un polycristal), plusieurs équivalents de ces constantes sont possibles : on utilise souvent le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\mu$  ou le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$ . De l'autre part, pour les monocristaux nous utiliserons les constantes d'élasticité  $C_{ij}$  ou de déformabilité  $S_{ij}$ . La détermination de ces différentes paramètres nous permet de déduire et d'estimer d'autres propriétés fondamentales liées au comportement élastique tel que, les vitesses d'ondes élastiques (vitesses acoustiques), la température de Debye, l'anisotropie élastique, la stabilité mécanique, etc.

### I.5.2 Liaisons cristallines

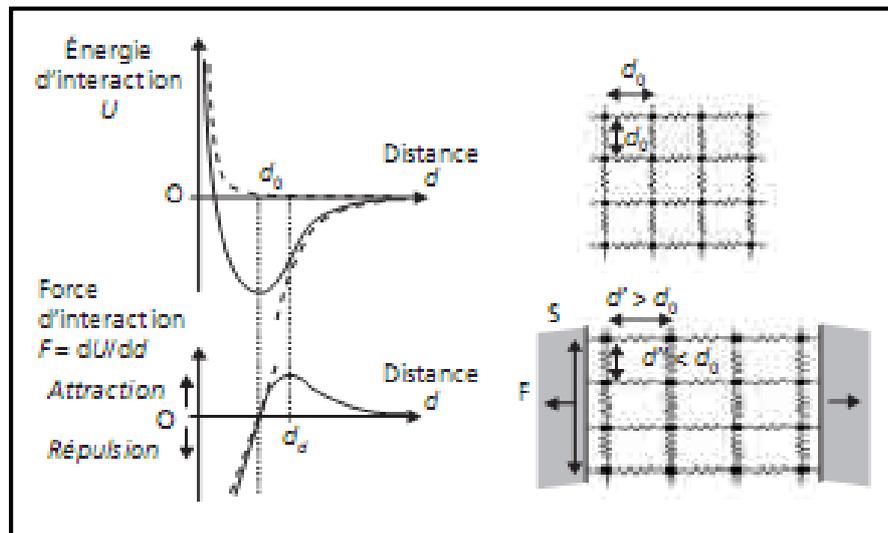
La structure des éléments chimiques est obtenue en considérant les atomes comme des sphères que l'on dispose les unes à côté des autres de façon plus ou moins périodique. Maintenant, on peut se demander pourquoi de telles structures sont effectivement observées, c'est-à-dire quelles sont les forces de cohésion en jeu.

La mécanique quantique permet d'expliquer pourquoi les atomes ne peuvent être rapprochés indéfiniment les uns des autres. Il existe une force de répulsion due à l'interpénétration des nuages électroniques et au principe de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques identiques. En particulier, des couches complètes ne peuvent s'interpénétrer que si

certains électrons se déplacent vers des états quantiques inoccupés, d'énergie plus élevée. L'énergie d'interpénétration dépend donc de la structure électronique, et en particulier de la distribution radiale des électrons autour du noyau.

Le calcul de cette énergie est possible, mais relativement complexe. D'un point de vue empirique, on représente souvent cette énergie par un potentiel de répulsion de la forme  $B/d^{12}$ , où  $B$  est une constante et  $d$  la distance entre deux atomes. On utilise également parfois une forme exponentielle  $\lambda e^{-d/d_0}$ , où  $\lambda$  est une constante, et  $d_0$  est une mesure du rayon d'interaction entre les atomes.

Pour que les structures cristallines existent, il faut également qu'il existe une force d'attraction entre les atomes. Dans un solide, la distance moyenne  $d$  entre deux atomes s'établit à une valeur  $d_0$  fonction de la nature des liaisons (figure I.19) [19, 20].



**Figure I.19 :** Variations de l'énergie et de la force d'interaction en fonction de la distance interatomique  $d$ .

De part et d'autre de la distance d'équilibre  $d_0$ , la force de rappel est approximativement proportionnelle à l'écart  $d - d_0$ .

Si on impose aux atomes un déplacement au voisinage de leur position d'équilibre, la force d'interaction les rappelle à la distance  $d_0$  (sauf dans le cas d'un écartement au-delà d'une distance de dissociation des atomes). De telles déformations élastiques nécessitent donc l'application d'une force extérieure pour vaincre la force de rappel et sont réversibles lorsque cette force extérieure est supprimée.

### I.5.3 Élasticité linéaire isotrope

Pour de faibles déplacements, la force de rappel peut être considérée comme proportionnelle au déplacement ( $d - d_0$ ). Les allongements (ou raccourcissements) relatifs ou déformations  $\varepsilon$  du

solide, sont alors proportionnels à la densité surfacique de force, ou contrainte  $\sigma$  (figure I.20), ce qui traduit la loi de Hooke :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{E(d - d_0)}{d_0} = E \cdot \varepsilon \quad (\text{I.9})$$

Où :

$\sigma$  : est la contrainte,

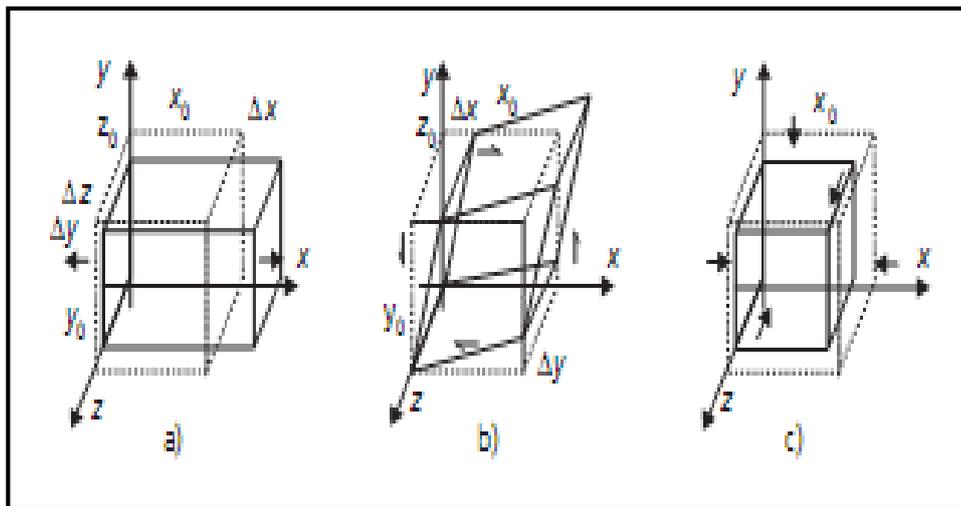
$F$  : est la force exercée,

$S$  : la surface d'un matériau solide.

Les contraintes s'exprimant en MPa (ou N.mm<sup>-2</sup>) et les déformations  $\varepsilon$  étant sans dimensions, le coefficient  $E$ , appelé module d'élasticité à la traction ou module de Young du matériau, s'exprime en MPa. Simultanément à la déformation dans la direction d'application de la force, des déformations de signe opposé se produisent dans les directions orthogonales (figure I.20). Dans les axes de la figure I.20.a, les déformations élastiques peuvent toutes s'exprimer en fonction de la contrainte  $\sigma_x$  appliquée dans la direction  $x$  [20] :

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x_0} = \frac{\sigma_x}{E} \quad \text{et} \quad \varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} = \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} = -\frac{\nu}{E} \cdot \sigma_x \quad (\text{I.10})$$

$\nu$  : Sans dimension, est ici le *coefficient de Poisson*, autre constante caractéristique du comportement élastique du matériau.



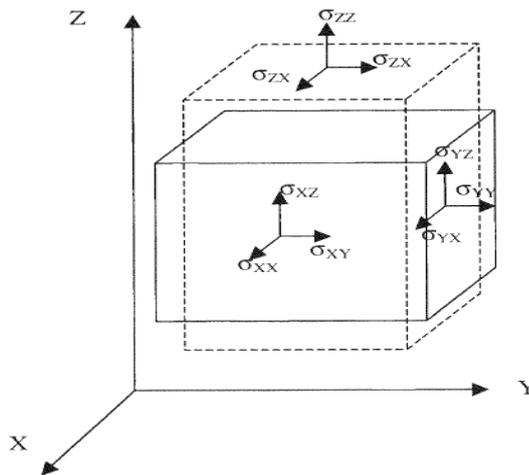
**Figure I.20** : Schéma de déformations élastiques provoquées par différentes sollicitations. a) Contrainte de traction uniaxiale  $\sigma_x$ . b) Contrainte de scission  $\tau_{xy}$  dans le plan  $xy$ . c) Pression hydrostatique  $P$ .

## I.5.4 Modèle élastique linéaire

### I.5.4.1 Comportement élastique - Contrainte et déformation

Pour décrire l'évolution d'un matériau soumis à une sollicitation quelconque, il faut définir un jeu de paramètres permettant de la définir. La contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\varepsilon$  nous permettent de caractériser l'évolution du matériau (Figure I.21). Le modèle de comportement le plus simple associé à une sollicitation est le modèle élastique linéaire, limité aux petites déformations pour son applicabilité au matériau réel. Le comportement élastique est alors caractérisé par une relation linéaire entre les contraintes  $\sigma$  et les déformations  $\varepsilon$  [21].

Considérons un solide auquel on applique une force  $F$ . L'intensité de la contrainte subit par le solide s'exprime comme le quotient de la force sur la surface d'application  $S$  de la force  $\sigma = F/S$ . La contrainte s'exprime alors en Pascal. La déformation est le rapport de la longueur déformée sur la longueur initiale. Elle est sans unité.

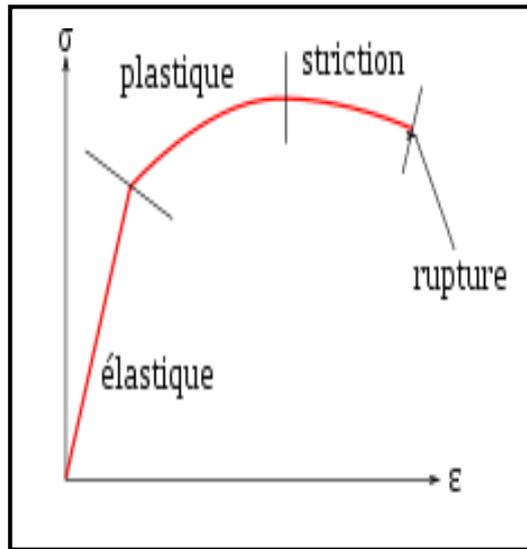


**Figure I.21** : Déformation d'un solide mis sous contrainte.

La dépendance entre déformation et contrainte n'est pas simple. En fait, on devine qu'elle dépend de nombreux paramètres, par exemple la température.

Pour de petites déformations (figure I.22), il existe une relation de proportionnalité entre déformations et contraintes, relation que nous préciserons plus tard. Le comportement du matériau ne dépend pas du temps et les déformations sont réversibles : lorsque l'on cesse d'exercer des efforts sur la pièce, elle reprend sa forme d'origine.

Certains matériaux, cependant, conservent cette réversibilité mais avec une dépendance non linéaire entre déformations et contraintes. Le comportement devient ensuite plastique si l'on augmente la déformation jusqu'en un point donné appelé la limite élastique. Si on relâche la contrainte dans ce cas le matériau fera revenir dans une nouvelle position d'équilibre, différente de la première, mais selon une pente égale à celle de son comportement élastique [19].



**Figure I.22 :** Comportement d'un matériau ordinaire sous l'effet d'une contrainte uni-axiale (traction).

La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Pour les faibles déformations, Robert Hooke (1678), a été observé expérimentalement que les déformations d'un solide sont linéairement proportionnelles aux contraintes qui lui sont appliquées, le solide revient à son état initial quand les contraintes sont supprimées. Par contre, quand les déformations augmentent et dépassent une certaine limite, ces déformations ne sont plus élastiques. Après cette limite élastique, le solide se déforme d'une façon permanente (déformation plastique) et finalement il se brise.

La loi de Hooke est basée sur deux aspects importants :

- La linéarité.
- L'élasticité.

La linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », et l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial. Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire, pour laquelle, il a montré que la déformation est linéairement proportionnelle à la grandeur de la contrainte appliquée [19, 20].

La loi de Hooke a été généralisée par Cauchy (1789-1857), qui a proposé d'exprimer chaque composante du tenseur des contraintes comme une fonction linéaire des composantes du tenseur de déformation. Aujourd'hui, la loi de Hooke est souvent écrite sous la forme :

$$\bar{\sigma} = \bar{C} \cdot \bar{\varepsilon} \quad (\text{I.11})$$

Où :

$\overline{\overline{C}}$  est le tenseur des constantes élastiques (s'appelé aussi tenseur des rigidités).

$\overline{\overline{E}}$  est le tenseur des constantes de déformabilités (le tenseur s'appelé aussi tenseur de complaisance).

Le tenseur des constantes élastiques  $\overline{\overline{C}}$  fait intervenir l'ensemble des caractéristiques élastiques du matériau et contient toutes les informations sous forme de composantes qui permettent de décrire quantitativement le comportement élastique linéaire du matériau.  $\overline{\overline{C}}$  est de rang 4, leurs composantes covariantes sont  $Cijkl$ .  $\overline{\sigma}$  et  $\overline{\varepsilon}$  sont des tenseurs de rang 2 respectivement de contraintes ( $\sigma_{ij}$ ) et de déformations ( $\varepsilon_{ij}$ ). Dans ce cas, chaque composante du tenseur de contraintes est fonction linéaire de toutes les composantes du tenseur des déformations :

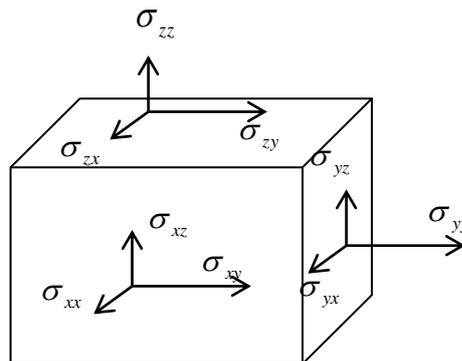
$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I.12})$$

On peut définir de façon réciproque le tenseur des constantes de déformabilités (tenseur des souplesses)  $S_{ijkl}$  par la relation suivante [22] :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{I.13})$$

#### I.5.4.2 Tenseur des contraintes

Les contraintes appliquées à un cristal (corps à trois dimensions) sont représentées par un tenseur de 2ème ordre noté  $\sigma_{ij}$ , est également représenté par une matrice 3×3 symétrique [23]. Les neuf composantes  $\sigma_{ij}$  du tenseur de contrainte  $\sigma$  sont représentées sur la figure I.23.



**Figure I.23 :** Composantes normales et tangentielles d'un tenseur de contraintes.

Dans la notation  $\sigma_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$  ou  $3$ ) l'indice  $i$  indique la direction du vecteur force et  $j$  réfère la normale au plan sur lequel s'applique la force.

Les composantes  $\sigma_{ij}$  sont appelés contrainte normales, car elles agissent perpendiculairement aux différentes faces du cube (figure I.23). Les éléments  $\sigma_{ij}$  avec  $i \neq j$  sont les contraintes tangentielles (cisaillements) puisque elles agissent sur les plans des surfaces. Les composantes de la contrainte ont

la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume [19]. Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.14})$$

### I.5.4.3 Tenseur des déformations

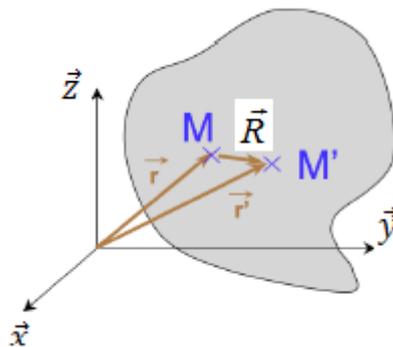
On considère un corps déformé :

- la position des molécules varie, ainsi que leur distance relative, ce qui augmente leur énergie élastique, induisant des forces de rappel entre les molécules,
- il existe donc des contraintes au sein du corps déformé.

Si le corps est à l'équilibre mécanique, alors la résultante des forces qui s'exercent sur chaque élément de volume est nulle.

Si un corps se déforme (Figure I.24) : le point M se déplace en M' au cours de la déformation. Soit  $\vec{r}$  le vecteur de position du point initiale du point M et  $\vec{r}'$  le vecteur de position après déformation

$$\vec{r} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \vec{r}' \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$



**Figure I.24 :** Vecteurs de position initiale et après la déformation.

On définit le vecteur déplacement :  $\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r}$

$$\vec{R} \begin{pmatrix} u=x'-x \\ v=y'-y \\ w=z'-z \end{pmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes. Les nouveaux axes  $\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}'$  peuvent être exprimés en fonctions des anciens axes orthogonaux  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  comme suit [23, 24] :

$$\begin{aligned}\vec{x}' &= (1 + \varepsilon_{xx})\vec{x} + \varepsilon_{xy}\vec{y} + \varepsilon_{xz}\vec{z} \\ \vec{y}' &= \varepsilon_{yx}\vec{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{y} + \varepsilon_{yz}\vec{z} \\ \vec{z}' &= \varepsilon_{zx}\vec{x} + \varepsilon_{zy}\vec{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{z}\end{aligned}\quad (\text{I.16})$$

Les  $\varepsilon_{ij}$ ,  $i, j \rightarrow x, y, z$  définissent la déformation.

Le déplacement  $\vec{R}$  de la déformation est défini par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{x}' - \vec{x}) + y(\vec{y}' - \vec{y}) + z(\vec{z}' - \vec{z}) \quad (\text{I.17})$$

Et d'après (I.15), soit :

$$\vec{R} = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\vec{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\vec{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\vec{z} \quad (\text{I.18})$$

On peut écrire sous une forme plus générale comme suit :

$$\vec{R} = \mathbf{u}(\mathbf{r})\vec{x} + \mathbf{v}(\mathbf{r})\vec{y} + \mathbf{w}(\mathbf{r})\vec{z} \quad (\text{I.19})$$

Dans le cadre d'hypothèse des petites perturbations, le tenseur des déformations linéarisées est de 2eme ordre et se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I.20})$$

Avec  $(x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z)$  et  $(u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w)$

Donc les déformations suivant les trois directions  $x, y, z$  sont écrites comme suit :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\delta u}{\delta x} ; \varepsilon_{yy} = \frac{\delta v}{\delta y} ; \varepsilon_{zz} = \frac{\delta w}{\delta z} \quad (\text{I.21})$$

Le tenseur des déformations est symétrique  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$  donc, l'équation (I.20) servant à décrire l'état de déformation local résultant de contraintes comme suit :

$$\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \text{ et } \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad (\text{I.22})$$

Les composantes diagonales du tenseur  $\varepsilon_{ii}$  représentent les allongements (ou les compressions) relatifs dans la direction  $i$  (selon l'axe  $x_i$ ), et les autres composantes du tenseur  $\varepsilon_{ij}$  ( $i \neq j$ ) sont les déformations de cisaillement.

Les  $\varepsilon_{ij}$  sont les composantes d'un tenseur d'ordre 2 : le tenseur des déformations est [19, 25] :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I.23})$$

#### I.5.4.4 Tenseur de constantes d'élasticité (Constantes de souplesse)

Les tenseurs des constantes et compliances élastiques ( $C_{ijkl}$ ,  $S_{ijkl}$ ) donnent la relation linéaire entre la déformation et la contrainte.

Les tenseurs  $\bar{\bar{C}}$  et  $\bar{\bar{S}}$  ont a priori 81 composantes. Les indices  $i, j, k$  et  $l$  prennent les valeurs 1, 2 et 3. Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  et  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ), font en sorte que  $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk}$  (ainsi,  $S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} = S_{jilk}$ ), ce qui permet de ramener le tenseur des constantes élastiques  $\bar{\bar{C}}$  à une matrice  $6 \times 6$  (36 composantes).

Pour simplifier l'écriture matricielle des composantes des rigidités, Voigt [26] a proposé de remplacer les paires  $ij$  par  $I$  et  $kl$  par  $J$ , dont les deux indices  $I$  et  $J$  varient entre 1 et 6 [22, 27].

Notation tensorielle (ij,kl)	xx	yy	zz	yz	zy	xz	zx	xy	yx
Notation matricielle (I,J)	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Les équations (I .12) et (I .13) deviennent alors :

$$\sigma_I = C_{IJ}\varepsilon_J \text{ et } \varepsilon_I = S_{IJ}\sigma_J \quad (\text{I .24}), (\text{I .25})$$

Les tenseurs de contraintes et de déformations étant des matrices symétriques, la notation de Voigt permet de réduire leur représentation à un vecteur de dimension six et par conséquent la loi de Hooke, (I .24) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{I.26})$$

Des considérations sur le travail de déformation et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6x6 éléments est symétrique) [19].

#### I.5.4.4.1 Cas d'un cristal à symétrie cubique

Toute symétrie présente dans la structure peut rendre certaines de ces composantes égales et d'autres peuvent être fixées à zéro. Ainsi, un cristal cubique n'a que trois constantes élastiques indépendantes non nuls de symétrie différents ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , et  $C_{44}$ ), chacun représentant trois constantes élastiques égales ( $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ ,  $C_{12} = C_{23} = C_{31}$ , et  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ ) et toutes les autres constantes sont nulles. Le tenseur des constantes élastiques se simplifie et la matrice  $[C]$  s'écrit dans ce cas [19, 22].

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I.27})$$

Des notations identiques pour la matrice constantes de souplesse  $[S]$ , qui a la même forme de  $[C]$ , conduisent aux relations suivantes : [28]

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I.28})$$

Les composantes  $C_{ij}$  et  $S_{ij}$  sont reliés entre eux par les relations suivantes [25] :

$$C_{11} = \frac{(S_{11} + S_{12})}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} ; C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} ; C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (\text{I.29})$$

$$S_{11} = \frac{(C_{11} + C_{12})}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} ; S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} ; S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (\text{I.30})$$

#### I.5.4.4.2 Cas des matériaux isotropes

Un matériau isotrope n'a que deux constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , vu que  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$  ;  $C_{12} = C_{13} = C_{21} = C_{23} = C_{31} = C_{32}$  ; et  $C_{44} = C_{55} = C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$  :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{11}-C_{12}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{11}-C_{12}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{11}-C_{12}/2 \end{bmatrix} \quad (1.31)$$

Les modules d'élasticité  $C_{ij}$  sont liés à la force de cohésion interatomique et à la nature des liaisons dans un solide. Pour un matériau donné, ils sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux causés par exemple par des traitements thermiques ou des changements de pression comme le cas de notre travail.

Des propriétés telles que le module de masse (réponse à une compression isotrope), le coefficient de Poisson, le module de Young, les constantes de Lamé, etc. peuvent être calculées à partir des valeurs de  $C_{ij}$  et  $S_{ij}$  [18].

La constante  $C_{11}$  est la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  (élasticité de la longueur).

$C_{44}$  représente la mesure de la résistance à la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme).

Le  $C_{12}$  ne possède aucune interprétation physique simple, mais ces combinaisons linéaires avec le  $C_{11}$  nous donnent le module de compression  $B$  et de cisaillement  $G$  [29, 30].

Les méthodes pour déterminer les constantes élastiques à partir des premiers principes impliquent généralement de régler la contrainte ou la déformation à une valeur finie, en ré-optimisant tous les paramètres libres et en calculant l'autre propriété (la contrainte ou la déformation, respectivement).

En choisissant soigneusement la déformation appliquée, les constantes élastiques peuvent alors être déterminées. Cependant, l'application d'une déformation homogène donnée (déformation) et le calcul de la contrainte résultante nécessitent généralement beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unitaire est fixe et ne nécessite pas d'optimisation. C'est la méthode implémentée dans notre code utilisé CASTEP.

Dans la littérature, on trouve plusieurs méthodes sophistiquées pour le calcul des constantes élastiques à partir des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité par exemple, les méthodes de réponse linéaire, mais elles impliquent des modifications significatives du code DFT lui-même. Les résultats de ces études et de nombreuses études similaires montrent que la précision des constantes élastiques DFT est généralement inférieure ou égale à 10 % de l'expérience. Ceci nous permet de prédire des constantes élastiques pour de nouveaux matériaux, ou pour des matériaux où les données

expérimentales n'existent pas ; prédire les propriétés élastiques sous pression ou résoudre les écarts entre résultats expérimentaux contradictoires.

Parmi ses méthodes, il existe deux méthodes destinées beaucoup plus pour le calcul des constantes élastiques du solide cubique zinc blende à partir des calculs de premier principe [19] :

Dans la première méthode, la technique de calcul du tenseur de contrainte-déformation est appliquée. Les constantes élastiques sont déterminées en calculant le tenseur de contrainte pour des petites déformations, cette méthode est développée par Nielsen et Martins [30]. Les forces appliquées sur les atomes ont été dérivées à partir du théorème de Hellmann-Feinmann [31, 32]. Les détails de calcul des constantes  $C_{ij}$  dans cette méthode sont donnés comme suit :

Pour une petite déformation  $\varepsilon_1$  le long de la direction (100), les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont dérivées à partir des relations harmoniques :

$$C_{11} = \sigma_1 / \varepsilon_1 \quad (\text{I.32.a})$$

$$C_{12} = \sigma_2 / \varepsilon_1 \quad (\text{I.32.b})$$

Où :

$\sigma_i$ ,  $\varepsilon_i$  avec ( $i = 1, 2$ ) représentent respectivement la contrainte et la déformation.

Le calcul de la constante élastique  $C_{44}$  est plus compliqué que celui de  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .

Une déformation  $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6$  est maintenant appliquée le long de la direction [111] de la structure zinc blende. Cette déformation rend les liaisons atomiques dans la direction [111] non équivalente aux autres liaisons dans les directions  $[\bar{1} \bar{1} 1]$ ,  $[\bar{1} 1 \bar{1}]$ ,  $[1 \bar{1} \bar{1}]$ , en conséquence les positions atomiques dans la maille élémentaire ne peuvent être déterminées par la seule connaissance de la symétrie.

Kleinman [33] a défini un paramètre de déformation interne  $\xi$ , qui décrit les positions relatives des cations et des anions dans les altérations de tensions conservant le volume pour lesquelles les positions par symétrie. On connaît qu'une faible valeur de  $\xi$  indique qu'il y a une grande résistance contre la courbure ou l'altération angulaire et vice versa [19]. En pratique  $\xi$  est attendu d'être dans la gamme de  $0 < \xi < 1$ .

Nielsen et Martin [30] ont décrit une méthode de calcul qui permet de déterminer les quantités  $C_{44}^0$ ,  $\xi$  et la fréquence optique des phonons  $\omega_\Gamma$  au point  $\Gamma$  à partir des forces et des contraintes, et ils ont donné une relation entre la contrainte et la déformation qui permet de calculer  $C_{44}$ .

$$\sigma_4 = \left[ C_{44}^0 - \Omega^{-1} \Phi \left( \xi a_0 / 4 \right)^2 \right] \varepsilon_4 = C_{44} \varepsilon_4 \quad (\text{I.33})$$

Où :

$C_{44}^0$  : est la constante élastique en absence de déplacement interne ;

$\Phi$  : est la constante de force donnée par la relation, avec :  $\Phi = \mu\omega_{\Gamma}^2$  ( $\mu$  est la masse réduite des deux atomes) ;

$a_0$  : est le paramètre de réseau d'équilibre ;

$\Omega$  : est le volume de la maille ;

$\xi$  : est le paramètre de déformation interne.

Une méthode qui a été introduite en 2005, elle utilise la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [34]. Son principe repose sur l'utilisation des dérivées premières des fonctions d'onde par rapport à la perturbation (ici la déformation ou le déplacement atomique) pour évaluer les dérivées secondes de l'énergie. Le calcul des dérivées premières des fonctions d'onde se fait de manière auto-cohérente, ce qui donne un calcul assez long. Mais une fois connues, on peut évaluer très rapidement toutes les dérivées secondes que l'on souhaite.

Hamann et coll. [35, 36] ont implémenté la prise en compte systématique des constantes élastiques internes dans un calcul *ab initio* [37]. Ils calculent l'ensemble des éléments des différents tenseurs grâce à la DFPT pour en déduire la contribution des constantes élastiques internes. Même s'ils ne font pas l'économie de calculer uniquement les éléments indépendants, ceci ne leur coûte quasiment aucun temps de calcul supplémentaire, car le plus gros du temps de calcul se passe dans l'évaluation des dérivées premières des fonctions d'onde. Cependant, de par sa facilité d'utilisation et ses faibles temps de calcul, cette méthode est un standard, et elle est devenue rapidement une méthode de choix, pour évaluer les constantes élastiques des matériaux [19, 8].

### I.5.5 Modules élastiques isotropes

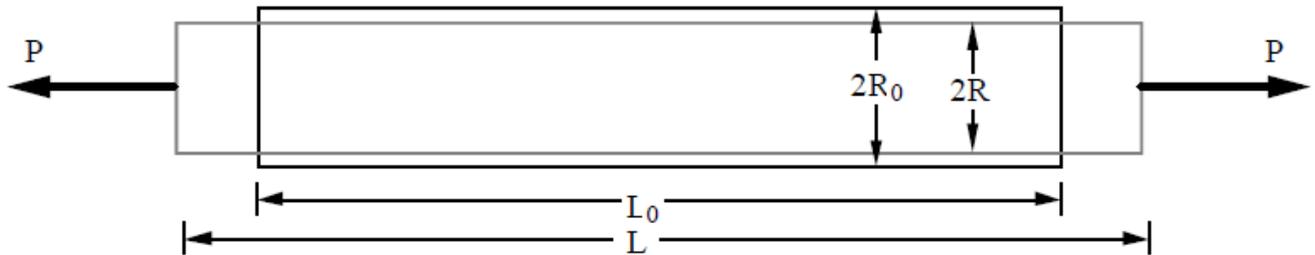
Le module élastique est une grandeur intrinsèque d'un matériau, définie par le rapport de la contrainte à la déformation élastique provoquée par cette contrainte. L'analyse du comportement élastique d'un matériau se ramène à l'étude d'un certain type de déformations simples et à la détermination des constantes élastiques correspondantes.

#### I.5.5.1 Module de Young et coefficient de Poisson

Le physicien britannique Thomas Young (1773-1829), avait constaté que le rapport entre la contrainte de traction appliquée  $\sigma$  et la déformation qui en résulte (un allongement relatif  $\varepsilon$ ) est constant. Le module de Young (appelé aussi module d'élasticité longitudinale) est défini par la relation  $E = \sigma/\varepsilon$ . C'est un coefficient de proportionnalité propre à chaque matériau qui caractérise la résistance à la déformation uniaxiale et possède la dimension de la contrainte et se mesure souvent en GPa [25].

Quand un matériau subit un allongement (ou raccourcissement) axial, elle subit en même temps, une contraction (dilatation) transversale. Si la contrainte axiale demeure inférieure à la limite élastique, le rapport entre la déformation transversale et la déformation unitaire axiale demeure constant. Ce rapport a été mis en évidence analytiquement par Denis Poisson, mathématicien Français (1781-1840), qui en détermina la valeur à partir de la théorie moléculaire de la constitution de la matière.

Ce rapport appelé coefficient de Poisson permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué ( $\nu$  = contraction transversale unitaire / allongement axial unitaire). Afin de bien saisir l'importance de cette constatation, référons-nous à la figure I.23 qui représente les dimensions géométriques initiales et finales d'une éprouvette soumis à une sollicitation de traction pure P. Pour les besoins de cette analyse nous donnerons des indices aux allongements unitaires ; ainsi nous appellerons  $\varepsilon_L$  déformation unitaire longitudinale (généralement appelée  $\varepsilon$  simplement) et  $\varepsilon_R$  déformation unitaire radiale.



**Figure I.25 :** Relation reliant  $\nu$  et les dimensions initiales et finales de l'éprouvette.

La déformation unitaire longitudinale résultante  $\varepsilon_L = \Delta L/L_0$  (avec l'allongement longitudinal  $\Delta L = L - L_0$ ), et la déformation unitaire radiale  $\varepsilon_R = \Delta R/R_0$  (avec l'allongement radial  $\Delta R = R - R_0$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) s'exprime donc, comme suit :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_L} = \frac{(R_0 - R)/R_0}{(L - L_0)/L_0} \quad (\text{I.34})$$

Le calcul précis de telles contraintes exige la connaissance du module de Young et du coefficient de Poisson, en particulier pour des orientations cristallographiques spécifiques définissant la surface du semiconducteur [19].

Dans le cas général, la rigidité uniaxiale d'un solide dans une telle direction est caractérisée par le module de Young défini par :

$$E_{ii} = \sigma_{ii}/\varepsilon_{ii} \quad (\text{I.35})$$

Ainsi, le coefficient de Poisson est donné par l'expression suivante :

$$\nu_{ij} = -\varepsilon_{ii}/\varepsilon_{jj} \quad (\text{I.36})$$

Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. C'est un nombre sans dimension compris dans l'intervalle  $[0 ; 0,5]$ . Il est théoriquement égal à 0,25 pour un matériau parfaitement isotrope et est en pratique très proche de cette valeur. Il est toujours inférieur ou égal à 0,5. S'il est égal à 0,5, le matériau est parfaitement incompressible. Les matériaux structurellement complexes peuvent avoir des coefficients de Poisson supérieurs à 0.5. C'est le cas des granulaires, des poreux, des textiles [25].

### I.5.5.2 Module de compressibilité

Le module de compressibilité  $B$  (est appelé aussi Module de rigidité à la compression) est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression [18]. Il caractérise la déformation volumique lors de l'application d'une contrainte isotrope (compression hydrostatique) sans changement de forme (voir figure I.28). Autrement dit, le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique appliquée.

Pour le module de compressibilité, la loi de comportement établit par la relation suivante :

$$\sigma = B.\varepsilon \quad (\text{I.37})$$

Où :

$\sigma$  : est la contrainte isotrope ( $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ ) ;

$\varepsilon$  : est la déformation résultante dû à la variation relative de volume ( $\varepsilon = dV/V = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ ).

Dans le cas d'une compression hydrostatique appliquée :  $\sigma = -dP$ ,

la loi de comportement  $\sigma = B.\varepsilon$ , s'écrit alors :

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{I.38})$$

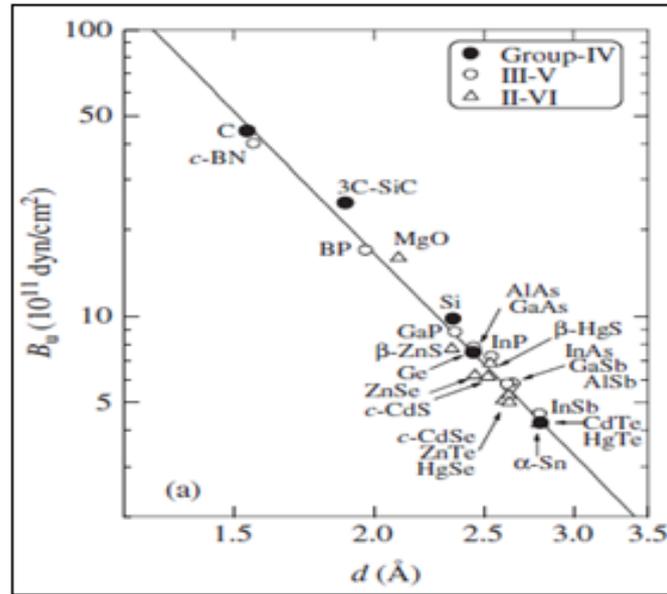
Avec :  $V$  est le volume du corps à une pression appliquée  $P$ .

Plus  $B$  est élevé plus le matériau est peu compressible (c.-à-d. plus rigide).

Pour les systèmes cubiques le module de compressibilité  $B$  peut être exprimé comme une combinaison linéaire des deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  donnée par [23]

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{I.39})$$

L'évolution du module de compressibilité pour certains semiconducteurs (Groupe : IV, III-V et II-VI) dans leurs phases cubiques en fonction de la distance interatomique est illustrée sur la figure I.26. D'après cette figure, nous remarquons que le module de rigidité est considérable lorsque la distance interatomique devient plus petite, c'est le cas du diamant qui a la plus petite distance interatomique, donc c'est le plus dur et le plus rigide [38].

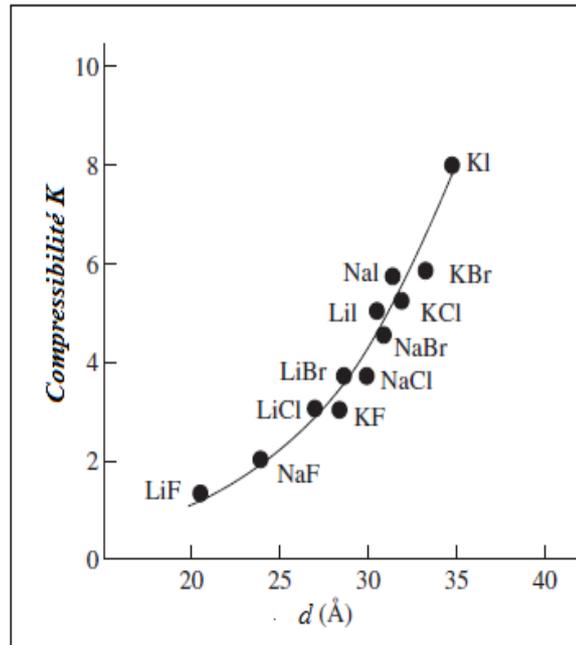


**Figure I.26 :** Evolution du module de compressibilité de certains semiconducteurs (Groupes : IV, III-V et II-VI) en fonction de la distance interatomique [38].

La compressibilité  $K$  est l'inverse du module de compressibilité  $B$ , en physique, en parlant d'un corps, qui est susceptible d'être comprimé, dont le volume peut être réduit sous l'action d'une pression.

$$K = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right) = \frac{1}{B} \quad (\text{I.40})$$

Les solides ayant de longues liaisons faibles ont généralement des compressibilités plus élevées que ceux avec des liaisons fortes courtes. Ceci est bien illustré dans la figure I.27 avec les compressibilités de certains composés binaires dans leurs structures NaCl. Les composés avec de longues liaisons faibles sont plus facilement à comprimé. Valeurs de  $K$  en unités de  $10^{-11} \text{ m}^2 / \text{N}$  [41].



**Figure I.27 :** *Compressibilité  $K$  pour certains composés binaires en fonction de la distance interatomique [19].*

### I.5.5.3 Module de cisaillement

Le module de cisaillement (appelé aussi module de glissement), est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations produites par une contrainte de cisaillement (voir figure I.28). Autrement dit, c'est la résistance au changement de forme à volume constant. La contrainte de cisaillement  $\tau$  est liée à l'angle de déformation  $\theta$  par le module de cisaillement à travers la relation suivante [19] :

$$\tau = G \cdot \theta = 2 \cdot G \cdot \gamma \quad (\text{I.41})$$

Où :

$G$  : est le module de cisaillement en GPa,

$\theta$  : L'angle de déformation,

$\gamma$  : Déformation par distorsion (glissement), (Figure D.1)

$$\gamma = \frac{W}{L_0} = \frac{\tau}{2G} \quad (\text{I.42})$$

Avec,

$W$  : Déplacement latéral relatifs,

$L_0$  : est l'épaisseur.

Les constantes d'élasticité  $B$ ,  $G$ ,  $E$  et  $\nu$  ne sont donc pas indépendantes, mais ils sont reliés entre eux par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{I.43.a})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{I.43.b})$$

$$B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (\text{I.43.c})$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{I.43.d})$$

Pour donner une meilleure description du comportement élastique des solides et plus précisément en élasticité linéaire, deux autres coefficients, généralement sont également utilisés, ils sont appelés coefficients de Lamé ( $\mu$  et  $\lambda$ ). Ces deux paramètres constituent un paramétrage des modules élastiques pour les matériaux homogènes isotropes, et sont donc liés aux autres modules. On peut également exprimer les coefficients de Lamé en fonction du module d'Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  : [41, 42]

$$\text{Le premier coefficient de Lamé} \quad \lambda = \frac{E\nu}{[(1+\nu)(1-2\nu)]} \quad (\text{I.44.a})$$

$$\text{Le second coefficient de Lamé} \quad \mu = \frac{E}{[2(1+\nu)]} \quad (\text{I.44.b})$$

Pour le système cubique (solides monocristallins), le module de cisaillement  $G$  est aussi peut être exprimé comme une combinaison linéaire des constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  [19] :

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{I.45})$$

#### I.5.5.4 Approximation de Voigt-Reuss-Hill

Les matériaux polycristallins sont des matériaux solides constitués des multitudes de petits cristaux appelés cristallites de taille et d'orientation variées. La différence d'orientation de cristallite à cristallite implique alors que chaque cristallite répond de façon différente à la sollicitation appliquée. Généralement la formule précédente (I.45) ne donne pas de bons résultants pour des solides

polycristallins, c'est pour cette raison qu'on doit passer à une autre méthode ou les différentes réponses sont moyennées. La méthode la plus utilisée en calcul ab-initio est celle de Voigt-Reuss-Hill et qui donne plus précisément aux résultats des modules d'élasticité isotropes.

Vu que, l'approximation de Voigt (1889), considère que les déformations sont uniformes dans le matériau alors que celle de Reuss (1929), considère que ce sont les contraintes qui sont uniformes. Ces deux approximations forment des bornes du tenseur effectif.

L'approximation de Voigt-Reuss-Hill [43-45], proposé par Hill (1952), est une moyenne des deux bornes (celui de Voigt et celui de Reuss), à savoir la borne inférieure de Voigt et la borne supérieure de Reuss, le module d'un solide polycristallin est forcément compris entre ces deux bornes. L'approximation de Voigt-Reuss-Hill fournit la meilleure estimation des propriétés mécaniques des matériaux polycristallins à partir des constantes élastiques connues et la valeur moyenne de ces quantités donne des résultats proches des valeurs mesurées expérimentalement. Elle est donnée par l'expression suivante : [24, 26]

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{I.46})$$

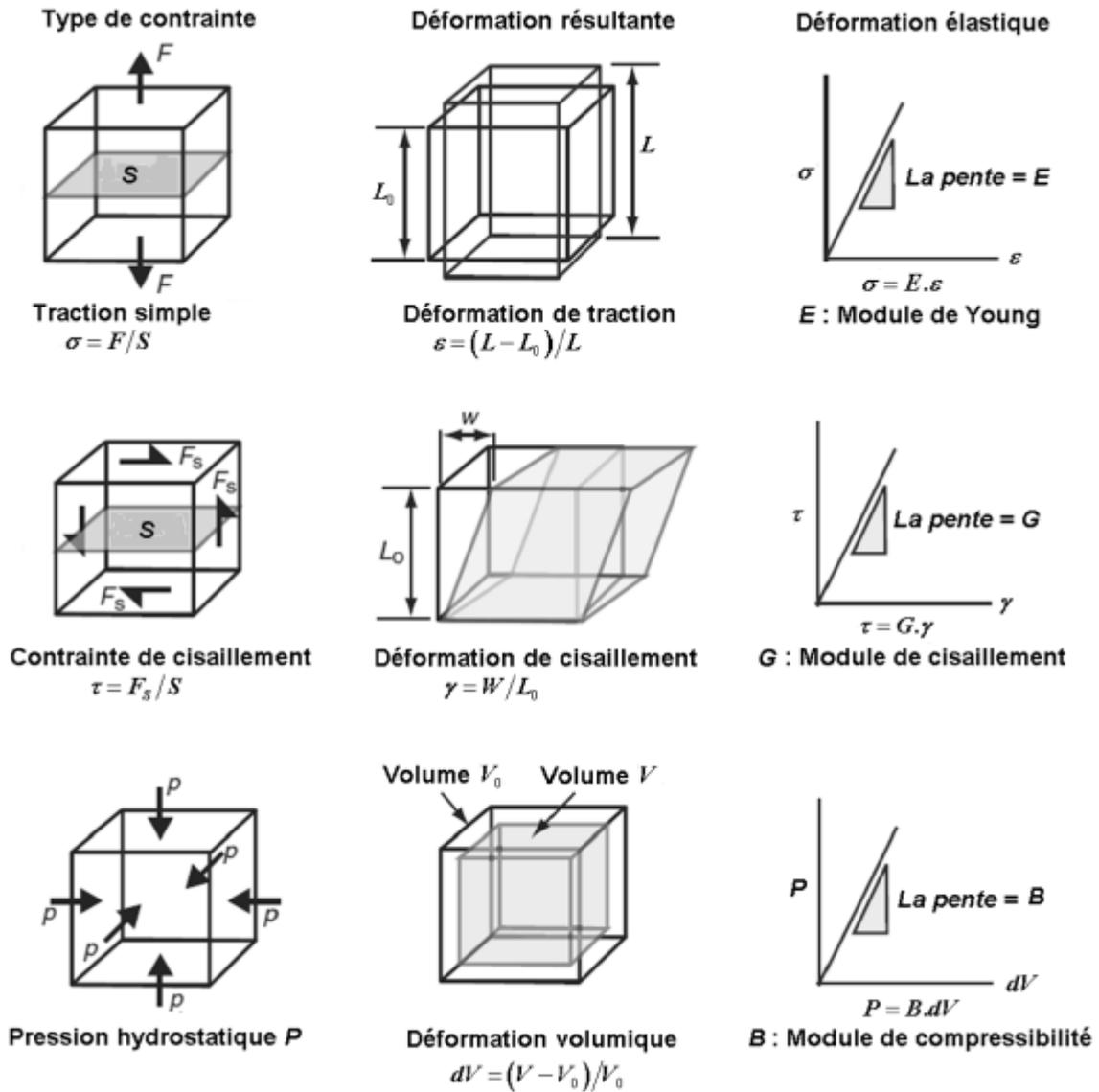
Ici,  $G_V$  est appelé module de Voigt [26], qu'est définie par [38, 46] :

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (\text{I.47})$$

Et,  $G_R$  est appelé module de Reuss [47], qu'est donné par :

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad (\text{I.48})$$

Pour déterminer si un matériau est fragile ou ductile, Pugh [48], a proposé la relation empirique ( $B/G = 1.75$ ) reliant le module de compressibilité  $B$  au module de cisaillement. Pour ( $B/G > 1.75$ ), le matériau est ductile, autrement, pour ( $B/G < 1.75$ ), le matériau est fragile [22].



**Figure I.28 :** Représentation schématique des différents modules d'élasticité isotropes : Module de Young E, module de compressibilité B et module de cisaillement G [22].

### I.5.6 Anisotropie élastique

Au sens général du terme, on parle d'anisotropie lorsque les caractéristiques d'un corps dépendent de son orientation. Un corps macroscopique est anisotrope lorsqu'il possède une dépendance directionnelle, contrairement à un corps isotrope. L'anisotropie élastique représente la dépendance de la réponse élastique d'un matériau dans une telle structure cristalline vis-à-vis de la direction de sollicitation. Pour les systèmes cubique, l'anisotropie élastique en cisaillement peut être quantifiée en calculant le paramètre  $A_E$  introduit par Every [50] où le facteur d'anisotropie  $A_Z$  [51]. Ces deux paramètres peuvent être exprimés en fonction des constantes élastiques  $C_{ij}$ . Ils se donnent :

$$A_E = \frac{C_{11} - C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \tag{I.49.a}$$

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{I.49.b})$$

Généralement, dans un cristal élastiquement isotrope, on trouve que  $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ , alors  $A_E = 0$  et  $A_Z = 1$ . Par contre pour un cristal anisotrope, les valeurs sont usuellement :  $A_E \neq 0$  et  $A_Z \neq 1$ , l'écart de 0 (pour  $A_E$ ) et de 1 (pour  $A_Z$ ) traduit le degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. Si  $A_Z < 1$ , le cristal est le plus rigide le long des axes  $\langle 100 \rangle$ , et quand  $A_Z > 1$ , le cristal est plus rigide le long des diagonales  $\langle 111 \rangle$  [19, 22].

### I.5.7 Vitesses de propagation des ondes élastiques

Les ondes élastiques résultent de déplacements de particules se propageant seulement dans des milieux matériels, alors que les ondes électromagnétiques se propagent aussi dans le vide. Il existe deux types d'ondes fondamentales :

- *Les ondes longitudinales (ondes de compression) :*

Le déplacement des particules s'effectue parallèlement au vecteur d'onde. Lorsqu'une onde longitudinale plane se propage dans un solide, elle apparaît telle une succession de compressions et de dilatations si bien que le volume occupé par un nombre donné de particules varie.

- *Les ondes transversales (ondes de cisaillement) :*

Le déplacement des particules s'effectue perpendiculairement au vecteur d'onde. Le glissement des plans parallèles contenant les particules (plans perpendiculaires au vecteur d'onde) ne donne lieu à aucune variation de volume compte-tenu du fait qu'ils glissent les uns par rapport aux autres sans variations de distance.

Ces ondes se propagent dans des milieux solides isotropes et illimités, c'est-à-dire que les dimensions du solide sont très grandes devant l'étendue du faisceau d'ondes et que les effets de bord sont négligeables. Dans le cas où le milieu est illimité et anisotrope, trois modes de propagation (ondes planes) peuvent exister simultanément pour une même direction de propagation avec des vitesses différentes et des polarisations orthogonales : une onde quasi-longitudinale dont la polarisation est la plus proche de la direction de propagation et deux autres ondes quasi-transversales dont les vitesses sont habituellement plus faibles que celle de l'onde quasi-longitudinale. Ces trois ondes couplées ne sont purement longitudinales ou transversales que pour certaines directions particulières, appelées directions de modes pures, liées à la symétrie cristalline du milieu [52].

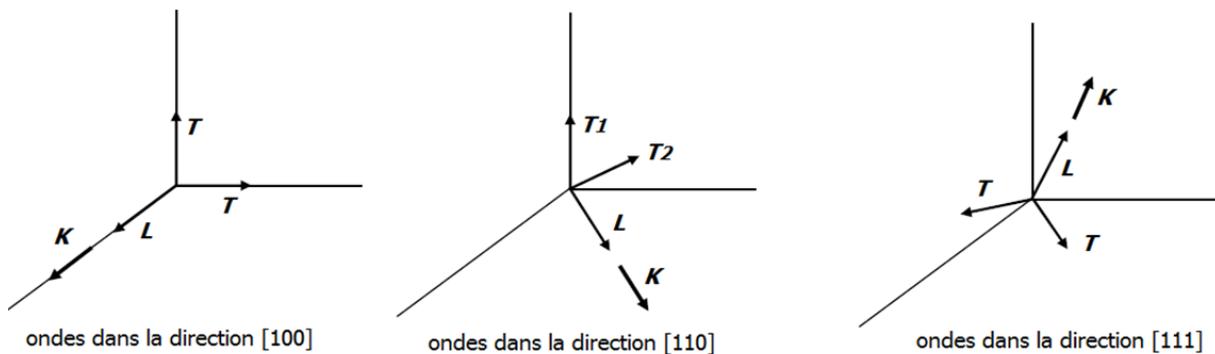
Les vitesses de propagation des ondes élastiques sont fortement dépendant des directions de propagation.

Pour un système cubique, la vitesse de propagation de l'onde longitudinale  $v_L$  et celles de l'onde transversale ( $v_{T1}$  et  $v_{T2}$ ) selon les trois directions [100], [110] et [111] sont regroupées dans le tableau I.1 [53, 22].

Direction de propagation	Polarisation	Constante élastique	Vitesse d'onde
[100]	[100] (L)	$C_{11}$	$v_L^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}$
	$\perp$ au (100) (T)	$C_{44}$	$v_T^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
[110]	[110] (L)	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$	$v_L^{110} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/(2\rho)}$
	$[1\bar{1}0]$ (T1)	$(C_{11} - C_{12})/2$	$v_{T_1}^{110} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/(2\rho)}$
	[001] (T2)	$C_{44}$	$v_{T_2}^{110} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
[111]	[111] (L)	$(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$	$v_L^{111} = \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/(3\rho)}$
	$\perp$ au (111) (T)	$(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$	$v_T^{111} = \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/(3\rho)}$

**Tableau 1.1 :** Expressions des vitesses d'ondes élastiques pour les cristaux cubiques suivant les directions [100], [110] et [111].

La figure II.11 montre les trois directions de propagation principales [100], [110] et [111], dans un solide cristallin cubique. On observe que les vecteurs des vitesses de propagation des ondes longitudinales, sont parallèles au vecteur  $\vec{k}$ , alors que les vecteurs des vitesses de propagation des ondes transversales, sont perpendiculaires au vecteur d'onde  $\vec{k}$ .



**Figure I.29 :** Principales directions de propagation [100], [110] et [111] dans un solide cristallin cubique.

### I.5.8 Température de Debye

La température de Debye, est la température du mode de vibration normal le plus élevé d'un cristal, c'est-à-dire la température la plus élevée qui puisse être atteinte en raison d'une seule vibration normale. Ce paramètre dépend de la chaleur spécifique et de la température de fusion du matériau. La

température de Debye  $\theta_D$  peut être estimée à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques  $v_m$  par l'équation suivante [19, 51] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} (3/4\pi V_a)^{1/3} v_m \quad (\text{I.50})$$

Où :

$h$  est la constante de la Planck ( $h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{js}$ ),

$k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{j.deg}^{-1}$ ),

$v_m$  est la vitesse moyenne des ondes élastiques,

$V_a$  : est le volume atomique.

Pour la phase cubique zinc-blende :  $V_a = V/8$ , d'où l'équation (I.50) devient :

$$\theta_D \approx \frac{0.59548}{a} v_m \quad (\text{I.51})$$

$a$  : représente le paramètre de maille (Å)

La vitesse moyenne,  $v_m$ , peut être calculée par la formule approximative suivante [22] :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{I.52})$$

Où :

$v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales. Ces deux vitesses peuvent être calculés à partir des modules de compressibilité  $B$  et de le module de cisaillement  $G$  et la densité cristalline  $g$  du matériau à partir d'équation de Navier via les équations de Navier [54, 55]

$$v_l = \left( \frac{3B + 4G}{3g} \right)^{1/2} \quad (\text{I.53.a})$$

$$v_t = \left( \frac{G}{g} \right)^{1/2} \quad (\text{I.53.b})$$

### I.5.9 Equation d'état

C'est une relation qui lie le volume de la maille et la pression hydrostatique à laquelle il est soumis. Généralement, les méthodes ab initio utilisent cette équation d'état comme un moyen d'estimation de paramètre de maille ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression  $B_0'$ , et le volume d'équilibre  $V_0$ , le calcul se fait à partir des diagrammes des équations

d'état  $P(V)$  ou  $E(V)$  qui ont été ajustés (fitting) par l'équation d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [56] qui s'écrit :

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (I.54)$$

Où :

$V_0$  : est le volume de la maille à  $P = 0$ ,

$V$  : est le volume de la maille à  $P \neq 0$

### I.5.10 Critères de stabilité mécanique et la pression de transition

La structure cristalline des solides peut se modifier de façon très importante sous l'effet de la pression. Ce paramètre peut produire des variations de volume par changement des distances interatomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres et/ou apparition de nouvelles transitions de phases. Ces transitions s'accompagnent souvent de modifications des paramètres d'équilibre. Généralement, l'enthalpie libre (l'énergie de Gibbs)  $G$  en fonction de la pression, nous permet de déterminer la pression de transition de phase [18]. L'enthalpie libre est définie par la relation :

$$G = U + PV - TS \quad (I.55)$$

Où :

$U$  : l'énergie interne,  $P$  : la pression appliquée,  $V$  : le volume à pression donnée,  $T$  : la température,  $S$  : l'entropie,

Dans notre cas, on a  $T=0 K$ , donc  $G$  se réduit à l'enthalpie  $H$ , et devient :

$$G = H = U + PV \quad (I.56)$$

Thermodynamiquement la pression de transition d'une phase à une autre sera donnée par la valeur de la pression pour laquelle les deux enthalpies des deux phases sont égales, et la phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie [18].

Une autre méthode, qui n'exige pas de faire l'étude de l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression des deux phases en même temps, repose sur la détermination de la dépendance en pression des constantes élastiques, qui donnent des informations sur l'instabilité mécanique, et qui est associée par une transition de phase [19].

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline au moyen de cette dernière méthode, a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [57, 58], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la

convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques ( $C$ ) soit positivement définie (*Critères de Born*). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad \text{et} \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (\text{I.57})$$

Par la suite, il s'est avéré que les critères de Born ne sont valables que dans le cas de pression nulle [59]. Les critères de stabilité sont ensuite généralisés pour donner un ensemble de conditions valables à pression non nulle, et qui se ramènent aux conditions de Born à pression nulle. Ces critères généralisés pour le système cubique sont donnés maintenant par les équations suivantes [60, 61] :

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (\text{I.58.a})$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (\text{I.58.b})$$

$$G' = C_{44} - P > 0 \quad (\text{I.58.c})$$

## I.6 Les semiconducteurs magnétiques dilués DMS

Les composants à semiconducteurs servent au traitement de l'information, alors que les matériaux magnétiques servent au stockage de l'information. La combinaison semiconducteurs et matériaux magnétiques permet une meilleure efficacité et une intégration plus poussée, et l'utilisation de charge et de spin pour le traitement de l'information, c'est le domaine de l'électronique de spin [62]. En effet, la possibilité de doper des semiconducteurs avec des éléments magnétiques a permis de créer une nouvelle catégorie de matériaux appelés des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Une des particularités des DMS est l'apparition de moments magnétiques localisés générés par le couplage électron-trou [63].

Les DMS sont des alliages semiconducteurs obtenus par substitution d'un élément métallique par un élément de transition, et présentant un comportement ferromagnétique à basse température. Les DMS permettraient en effet d'avoir des composants 'tout semi-conducteur' et donc de bénéficier de leurs avantages intrinsèques [64].

Il existe plusieurs familles des semiconducteurs magnétiques dilués, il y a des DMS à base des semiconducteurs IV, ces derniers font l'objet de peu d'études. Aussi, les DMS à base des semiconducteurs IV-VI, ces matériaux ne sont pas compatibles avec ceux constituant l'électronique moderne, car leur structure cristallographique est trop différente, alors, ils ne sont pas trop étudiés. Il

y a aussi les DMS à base des semiconducteurs III-V et II-VI. Ces derniers font l'objet de plusieurs études ces dernières décennies, notamment ceux qui sont dopés en Mn. Les deux raisons importantes de ce choix sont que l'ion  $Mn^{2+}$  possède un grand moment magnétique ( $S = 5/2$ ), caractéristique d'une couche **d** à moitié pleine; et qu'il est possible de l'incorporer en grande quantité dans la matrice hôte sans affecter la qualité cristallographique du matériau final.

Les DMS à base de semiconducteurs II-VI et III-V dopés au Mn présentent d'autres caractéristiques importantes :

- La concentration de Mn peut s'élever jusqu'à une dizaine de pourcents (en utilisant des techniques d'épitaxie par jets moléculaires, EJM).
- La concentration de porteurs peut être contrôlée dans une large gamme et permet de choisir entre des dopages de type n ou de p.
- L'interaction qui existe entre les moments magnétiques localisés  $Mn^{2+}$  et les moments de spin délocalisés des électrons des bandes de conduction et de valence. Cette interaction d'échange, souvent appelée interaction s(p)-d, est à l'origine de certaines particularités uniques des DMS, dont la plus spectaculaire est l'effet Zeeman géant [65].

Ces aspects offrent la possibilité de varier le comportement magnétique en changeant la concentration des porteurs.

### **I.6.1 Les DMS à base des semiconducteurs II-VI**

Les semiconducteurs magnétiques dilués de type II-VI forment une classe importante de DMS dans laquelle le dopage électrique et le dopage magnétique peuvent être contrôlés indépendamment. Ces derniers ont été connus pour la difficulté ou l'impossibilité de les doper. L'apparition de l'épitaxie par jet moléculaire a permis le dopage de ces derniers [66]. La possibilité de réaliser par EJM (Epitaxie par Jet Moléculaire) des empilements de couches très minces de composés à semi-conducteur II-VI, ouvre la voie à de nombreuses études fondamentales à la frontière du magnétisme et de la physique des semiconducteurs : magnétisme à deux dimensions, magnétisme d'interface, couplage magnétique d'un gaz de porteurs avec des moments localisés [67].

Les DMS II-VI, particulièrement tellurure et séléniure, dopés au Manganèse, au fer ou au cobalt ont été intensivement étudiés au cours des années 70-80.

Les propriétés magnétiques de ces derniers sont dominées par les interactions de super-échange antiferromagnétiques entre les spins localisés. Ceci résulte un caractère paramagnétique, antiferromagnétique ou verre de spin selon la concentration d'ions magnétiques incorporés.

Les progrès des techniques de croissance et spécialement le meilleur contrôle du dopage de semiconducteurs II-VI, ont permis de mettre en évidence une phase ferromagnétique induite par les porteurs (trou) itinérants [68].

Actuellement, les études se concentrent préférentiellement sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques d'hétéro structures (puits quantiques, diode p-i-n).

Un des problèmes fondamentaux dans les DMS II-VI est l'existence d'interactions de super-échange antiferromagnétique entre les spins, interactions qui peuvent être compensées par un couplage ferromagnétique véhiculé par les porteurs.

Les spins localisés des atomes de manganèse sont couplés par interaction d'échange aux spins des porteurs libres, conférant à ces composés des propriétés originales : effets magnéto-optiques géants induits par un champ extérieur, et formation de polaron magnétique (le spin d'un porteur s'entoure d'un nuage de polarisation des spins des manganèses voisins).

### **I.6.2 Les DMS à base des semiconducteurs III-V**

Les premiers composés étudiés en couches minces fût l'arséniure d'indium dopé au manganèse. Le groupe de H. Ohno a reporté en 1989 l'existence d'une phase homogène du  $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  ferromagnétique [69], puis ils ont montré en 1992 que le ferromagnétisme était induit par les trous [70]. Ces deux publications ont encouragé de nombreux groupes à étudier les semiconducteurs III-V dopés au Mn et notamment le composé  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  qui est l'objet de nombreuses publications expérimentales et théoriques [71].

### **I.6.3 Avantages des DMS à base des semiconducteurs II-VI**

Les DMS à base des semiconducteurs II-VI sont très présents dans les recherches sur l'électronique de spin grâce à plusieurs avantages :

- Ces matériaux disposent quelques avantages intrinsèques : grand temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres, forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins, localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boîtes quantiques.
- On peut ajuster le gap, le paramètre de maille et les contraintes, en fonction des besoins.
- Ces matériaux possèdent quelques propriétés magnétiques intéressantes, bien évidemment l'existence d'une phase ferromagnétique au-delà de la température ambiante est importante.
- Le fait que l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent.
- Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

**Bibliographies**

- [1] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et des composants électronique », 4 Ed. Masson, Paris (1998).
- [2] Francis Lévy, « Physique et technologie des semiconducteurs », 1<sup>Ed</sup> .v18 Presses polytechniques et universitaires romandes (1995).
- [3] F. Abelés, « Optical Properties of Solids », North-Holland Publishing Company (1972).
- [4] B. Brahim, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
- [5] Y. P. Varshni, Physica 34 (1967) 149.
- [6] F. Mezrag, Thèse de doctorat, université de Biskra (2012).
- [7] Th.L.Floyd « Électronique : composants et systèmes d'application » 5<sup>Ed</sup>. Reynald goulet (2004).
- [8] A. Khaldi, H. Ghodbane, N. Bouarissa, J. Supercond Nov Magne 30 (2017) 1533.
- [9] A. Khaldi, N. Bouarissa, L. Tabourot, J. Supercond Nov Magne 31 (2018) 1643.
- [10] W.M Kara, Thèse de doctorat, université de Biskra (2012).
- [11] N. Kuban, Thèse de doctorat, université lorraine (2013).
- [12] [www.astronoo.com/fr/rubriques/matiere.html](http://www.astronoo.com/fr/rubriques/matiere.html).
- [13] [www.bio.m2osw.com](http://www.bio.m2osw.com).
- [14] R Jarrige, Thèse de doctorat, université Pierre et Marie curie (2012).
- [15] B. Rafferty, L. M. Brown Phys. Rev. B 58, (1998) 10326.
- [16] I. J. T. Jensen, A. G. Ulyashin, O. M. Løvvik Journal of Applied Physics 119, (2016) 15702.
- [17] [www.toutsurlesgrenats.free.fr](http://www.toutsurlesgrenats.free.fr).
- [18] S Boucena, Mémoire de magister, université Sétif (2010).
- [19] S Daoud, Thèse de doctorat, université de Sétif 1 (2013).
- [20] J. R. Barber, « Elasticity, Solid Mechanics and Its Applications », 3 Ed, Springer, New York, (2009).
- [21] L Odoni, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon (1999).
- [22] K Hadadi, Thèse de doctorat, université de Sétif (2013).
- [23] C. Kittel, « Physique de l'état solide », 7 Ed. Dunod, Paris (1998).
- [24] R. E. Newnham, « Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure », Oxford University Press, (2005).
- [25] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc, New York, (1974).
- [26] W Voigt. Lehrburch Der Kristallphysik. Johnson Reprint Corp. (1928).
- [27] M. F. Ashby et D. R. H. Jones, « Matériaux.T1 propriétés, applications et conception », 4 Ed .Dunod, Paris (2013).

- [28] M. Grundmann, « The Physics of Semiconductors », 2 Ed. Springer-Verlag, Berlin, (2010)
- [29] A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 134109.
- [30] S. Hakamata, M. Ehara, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Applied Surface Sciences* 244 (2005) 469.
- [30] O. H. Nilssen, R. M. Martin, *Phy. Rev. B.* 32, (1985) 3792.
- [31] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig, (1937)
- [32] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* 56, (1939) 340.
- [33] L. Kleinman, *Phy. Rev.* 128, (1962) 2614.
- [34] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73, (2001) 515.
- [35] D. Hamann, X. Wu, K. Rabe and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 71, (2005) 035117.
- [36] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. Hamann, *Phys. Rev. B.* 72, (2005) 035105
- [37] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, *Comput Mater Science.* 25, (2002) 478.
- [38] 9. S. Adachi, « Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors », John Wiley & Sons, New York,(1992).
- [39] H. Poincaré, « Thermodynamique », American Libraries p. 180. (1892).
- [40] R. E. Newnham, « Properties of Materials, Anisotropy, Symmetry, Structure », Oxford University Press, (2005).
- [41] F. Kang, S. Zhong-Ci, « Mathematical Theory of Elastic Structures », Springer New York, (1981)
- [42] G. Mavko, T. Mukerji, J. Dvorkin, «The Rock Physics Handbook ».Cambridge University Press (2003).
- [43] Hill R. *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [44] Hill R. *J. Mech. Phys. Solids* 11 (1963) 357.
- [45] Hill R. *Proc. Phys. Soc. London* 65 (1952) 396.
- [46] H. Zhao, A. Chang, and Y. Wang, *Physica B.* 404 (2009) 2192.
- [47] Reuss A, *Angew Z. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [48] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [50] A.G. Every, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 1746.
- [51] C. Zener, « Elasticity and Anelasticity of Metals », University of Chicago Press, Chicago, (1948).
- [52] J Deboucq, Thèse de doctorat, université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis (2012).
- [53] S Bouras, Thèse de doctorat, université de Sétif1 (2015).
- [54] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebisant, *J. Phys. B* 293, (2001) 199.
- [55] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.

- [56] F.D. Murnaghan, « The Compressibility of Media under Extreme Pressures », Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30. (1944) 244.
- [57] M. Born, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 36 (1940) 160.
- [58] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, (Clarendon, Oxford, 1956)
- [59] J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot, D. Wolf, *Phy. Rev. B.* 52 (1995) 12627.
- [60] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, *Mat. Sci. and Eng. A.* 317 (2001) 263.
- [61] G. V. Sinko and A. Smirnov, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 6989.
- [62] H. Mariette, Y. Léger, L. Maingault, T. Clément, F. Tinjod, L. Besombes, C. Bougerol, H. Boukari, J. Cibert, D. Ferrand, Croissance auto-organisée et spectroscopie optique de Boites quantiques individuelles : photon unique et spin unique (2006).
- [63] Laurent Maigault. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble1, France 2006.
- [64] Mikael Bertolini. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble1, France 2004.
- [65] David Plantier. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier- Grenoble 1, France (2003).
- [66] R. André, J. Cibert, S. Tatarenoko, A. Wasiela, A. Arnoult, M. Bertolini, H. Boukari, C. Bourgognon, T. Brunhes, W. Maslana, R. Cox, V. Huard, K. Saminadayar, *J. Crystal Growth* 201/202, (1999) 715.
- [67] Alexandre Arnoult. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble 1, France (1998).
- [68] A. Haury, Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, T. Dielt, Y. M. D'aubigne and S. Tatarenko, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 511.
- [69] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 1849.
- [70] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. Von Molnar, and L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 2664.
- [71] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 363.

---

## **Chapitre II**

*Les méthodes de premier principe  
et détails de calcul*

---

## ***Chapitre II : Les méthodes de premier principe et détails de calcul***

### **II.1 Introduction**

Au vu de ses succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la modélisation physique par simulation numérique joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines, allant de la physique du solide à la chimie moléculaire. L'arrivée sur le marché de processeurs de plus en plus puissants a permis l'implémentation de méthodes de calcul complexes, permettant ainsi de rendre compte toujours plus précisément des résultats expérimentaux. Des nanomatériaux sont fortement corrélés aux avancées technologiques qui ont lieu dans les domaines de la micro et nanoélectronique. La bonne connaissance des propriétés des matériaux est cruciale, d'une part pour le contrôle de la fabrication des dispositifs électroniques, et d'autre part pour la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes.

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Au cours de ce deuxième chapitre, nous présenterons le cadre théorique des calculs *ab initio* dans lequel sera effectué ce travail. Nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous exposerons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock et les approximations utilisées pour traiter la partie échange et corrélation de l'énergie d'une part, et les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité d'autre part. Nous présenterons également d'autres approximations relatives aux pseudopotentiels et au développement en ondes planes.

Dans cette partie, nous considérons un système constitué de  $NN$  noyaux et  $Ne$  électrons en interaction. Toutes les équations sont écrites en unités atomiques, c'est-à-dire avec  $\hbar = m_e = e = 1$ ,  $\hbar$  : constante de Planck normalisée (appelée au constante de Dirac [1]),  $m_e$  étant la masse de l'électron et  $e$  la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

### **II.2 Problème à N corps avec des approximations**

#### **II.2.1 L'équation de Schrödinger**

Un système cristallin est constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux), en principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du physico-chimiste théoricien. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Cette équation, dans le cas non relativiste, pour un système composé de  $N_e$  électrons liés, de coordonnées d'espace  $\vec{r}_i$ , et de  $N_N$  noyaux de charge  $Z_N$ , de masse  $m_N$  et de coordonnées d'espace  $\vec{R}_N$  s'écrit sous la forme [2] :

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II.1})$$

Où  $H$  est l'hamiltonien du système,  $\psi_n$  la fonction d'onde associée au niveau d'énergie  $E_n$ , avec  $n$  un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système.

L'hamiltonien d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons), est donnée par la relation suivante :

$$\hat{H}_{Tot} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N'} + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Le développement de l'hamiltonien  $H$  du système s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N'<N} \frac{Z_N \cdot Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$$\hat{T}_N = \sum_N \hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \left( \frac{\Delta_N}{m_N} \right) \quad : \text{L'énergie cinétique totale de noyaux}$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \quad : \text{L'énergie cinétique totale des électrons}$$

$$\hat{V}_{N-N'} = \sum_{N \neq N'} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{N-e} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j<i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II-1). Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques.

Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de  $(N_e + N_N)$  corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant [3].

### II.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [4] a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927. Cette approximation est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Le mouvement des noyaux est par conséquent beaucoup plus lent que celui des électrons, Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé. Dans ce cas, et pour une position  $\vec{R}$  donnée des noyaux, seule la contribution électronique  $E_{el}(\vec{R})$  à l'énergie totale  $E_n$  est nécessaire pour déterminer les propriétés du système. Compte tenu de cette hypothèse qui réduit le nombre de variables, l'équation de Schrödinger devient plus simple que l'équation (I.1). En effet, si les noyaux sont fixes (ou aux repos), leur énergie cinétique s'annule ( $\hat{T}_N = 0$ ), et l'énergie potentielle d'interaction ( $V_{nn}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

L'équation de l'Hamiltonien électronique peut s'écrire comme suit:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* dite aussi *adiabatique*, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On peut théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, donc on recherche une solution de la fonction  $\psi_n(\vec{R}_N, \vec{r}_i)$  sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde, électronique et nucléaire :

$$\psi_n(\vec{R}_N, \vec{r}_i) = \psi_n(\vec{R}_N) \cdot \psi_e(\vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

Où :

$\psi_n$ : est la fonction d'onde nucléaire,  $\psi_e$  : est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\vec{R}_N$  des noyaux figés.

L'Hamiltonien est découpé en deux Hamiltoniens, l'un électronique et l'autre nucléaire lié aux noyaux, ces derniers étant supposés fixes à leurs positions d'équilibre et l'équation de Schrödinger devient :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}] \psi_e(\vec{R}_N, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_N) \psi_e(\vec{R}_N, \vec{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

Pour connaître l'énergie et la fonction du système, il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, connue sous le nom du problème à N corps qui reste pratiquement impossible à résoudre parce que la fonction d'onde électronique totale dépend des coordonnées de tous les électrons constituant le système et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées, car les électrons interagissent fortement les uns avec les autres et leurs déplacements sont ainsi corrélés, et la difficulté réside toujours dans le terme biélectronique  $V_{e-e}$  décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle, qu'est contrairement à  $T_e$  et  $V_{e-n}$ , il couple les coordonnées de tous les électrons en interaction. Afin de contourner cette difficulté, nous sommes alors amenés à effectuer une série d'approximations supplémentaires, on passe au deuxième niveau d'approximation .

En général, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3), dont les premières sont celles de *Hartree* [4] et *Hartree-Fock* [5] qui ont lieu sur les fonctions d'ondes et basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont les plus utilisées en chimie quantique, elles fonctionnent bien pour les atomes et les molécules mais elles sont moins précises pour le cas du solide. Cependant il existe une autre méthode qui a lieu sur l'Hamiltonien appelé la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*, cette méthode est certainement plus puissante et bien adaptée pour le cas des solides. C'est la méthode utilisée dans la présente étude [6].

.

### II.2.3 Approximation du champ auto-cohérent (self consistent)

#### II.2.3.a Approximation de Hartree

Le traitement consiste à réduire le problème de Ne corps à celui d'une seule particule, dans cette approximation, les électrons sont considérés indépendants, chacun d'eux se meut dans le champ moyen créé par les autres électrons et noyaux, ce qui permet de supposer la fonction d'onde du système électronique  $\psi_e$  comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\varphi_i(\vec{r}_i)$  :  
 $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne})$ .

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [7], s'écrit sous la forme :

$$\hat{h}_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

Où : l'Hamiltonien  $\hat{h}_i$  à un électron s'écrit :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad (\text{II.8})$$

Où :  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système.

$$\hat{V}_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.9})$$

et le potentiel de Hartree pour le  $i^{\text{ème}}$  électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [6].

Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons  $\rho_i(\vec{r})$  associée à chaque électron. Cette densité est donnée par:

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.10})$$

Somme étendue aux  $N_e$  états monoélectroniques occupés.

En substituant les équations (II.8), (II.9) et (II.10) dans (II.7), on trouve les équations de Hartree pour un système mono-électronique :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Le potentiel de Hartree  $\hat{V}_i(\vec{r})$  donné par l'équation (II.9), qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation (II.10), d'où l'appellation approximation du champ auto cohérent.

Cependant, les électrons sont des fermions qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli : deux électrons ne peuvent pas occuper un même état. Si deux électrons occupent le même état, leurs spins doivent être différents. Pour décrire entièrement le comportement des électrons, la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de coordonnées de paire d'électrons. En fait, le principal défaut de la méthode de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli, la fonction d'onde  $\varphi_i$  n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Cette méthode traite les électrons comme des particules discernables et néglige complètement la corrélation électronique et les effets d'échange [8].

### II.2.3.b Approximation de Hartree-Fock

Pour pallier le problème du principe de l'antisymétrie imposant à la fonction d'onde  $\varphi$  de changer de signe lors de la permutation de deux électrons, la méthode de Hartree-Fock à remplacer le produit de Hartree par une fonction d'onde donnée par un déterminant de Slater, satisfait la condition de l'antisymétrie et permet d'introduire les effets d'échange électronique ce qui vérifie le principe de l'exclusion de Pauli.

$$\varphi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.12})$$

Où :  $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  est le facteur de normalisation, et  $\vec{\sigma}_i$  : représente le spin.

$\varphi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$  est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction  $\varphi$  donnée par l'équation (I.12) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule : [6]

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}') - \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \frac{|\varphi_j^*(\vec{r}') \cdot \varphi_i(\vec{r}')|}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

Avec :  $\delta_{\sigma_i, \sigma_j}$ , représente le symbole de Kronecker.

L'équation II.13 représente l'équation de Hartree-Fock à une particule, elle est différent de celles de Hartree par le terme d'échange résultant de l'application du principe de l'exclusion de Pauli (dernier terme avant le signe d'égalité). Avec une forme intégrale d'opérateur, il est non linéaire en  $\varphi_i$  : la complexité ajoutée par la prise en compte du caractère non local du potentiel d'échange est considérable. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles, ce qui rend les calculs de type Hartree-Fock plus complexes à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

### II.2.3.c Approximation de Hartree-Fock-Slater

Le traitement proposé par Slater [9] permettant de combler le manque de corrélation, en tenant compte du caractère non local du potentiel d'échange présent dans l'approximation de Hartree-

Fock, ce traitement introduit une expression du potentiel d'échange local qui s'écrit sous la forme suivante [6]:

$$\hat{V}_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.14})$$

Où  $\alpha$  : est un paramètre sans dimension, et  $\rho(\vec{r})$ : La densité de charge.

Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode  $X_\alpha$  de Slater soulève deux points essentiels: la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock (due au fait qu'il est local); en plus, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

Malgré la simplicité du potentiel par rapport à celui de Hartree-Fock, la méthode de Hartree-Fock-Slater devient pratiquement assez lourde et très coûteuse du point de vue numérique lorsque le nombre des électrons augmente. Ce qui ne conduit pas à des bons résultats.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations utilisée est *l'approximation locale de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*, car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs et devient moins coûteuse numériquement, que nous exposerons ci-dessous.

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

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour Density Functional Theory) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides). La théorie de la fonctionnelle de la densité propose quant à elle une approche totalement différente du traitement de la corrélation électronique, et elles constituent une alternative de choix aux méthodes *ab initio*.

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique comme quantité de base pour les calculs.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, bien que cela soit une importante première étape, mais le manque de précision pour la majorité des applications, en plus, cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Hohenberg et Kohn [10] qu'ils ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont

mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes font la base du formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Avant d'aborder les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique ( $\rho$ ).

### II.3.1 La Densité Electronique

On peut définir les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x,y,z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

$\rho(r)$  représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $dr$  défini par  $r$ . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. Plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur la densité électronique ont été proposées. En indiquant que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique.

Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux théorèmes.

### II.3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité de Hohenberg-Kohn

L'approche développée par Hohenberg et Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie **exacte** d'un dispositif à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout dispositif de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

**Premier Théorème** : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  est déterminé de façon unique, à une constante additive près, par la densité de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Comme  $V_{ext}(\vec{r})$  définit à son tour l'Hamiltonien  $\hat{H}$ , toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système à plusieurs particules sont déterminées par  $\rho_0(\vec{r})$ .

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second théorème qui précise la façon dont ce problème devrait être abordé. Le second théorème de Hohenberg-Kohn établit le caractère variationnel de la fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  et il s'énonce de la manière suivante:

**Second Théorème :** *Il existe une fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  exprimant l'énergie totale selon la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ . Pour chaque  $V_{ext}(\vec{r})$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité  $\rho(\vec{r})$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental, i.e.  $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ .*

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

Où :

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

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} | \Psi \rangle \quad (\text{II.18})$$

Où  $\hat{T}_{\text{él}}$  et  $\hat{V}_{\text{él-él}}$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction entre électrons (en général Coulombienne).

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn ont montré que la fonctionnelle d'énergie,  $E[\rho(\vec{r})]$  satisfait le principe variationnel, qui impose à l'énergie totale d'être une seule et unique fonctionnelle de la densité, et que cette énergie est minimale pour la densité de l'état fondamental du système. Donc il est simple, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle universelle  $F[\rho(\vec{r})]$  qui regroupe le terme de l'énergie cinétique  $\hat{T}$ , En effet, il n'est pas envisageable, pour un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information

sur la manière de trouver cette fonctionnelle, et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème [11].

### II.3.3 Méthode de Kohn et Sham

Kohn et Sham [12] ont envisagé le problème posé au niveau de l'approche de Hohenberg et Kohn sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion de système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ . Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a, en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à N électrons ( $\psi$ ) à N fonctions d'ondes à un électron ( $\varphi_i$ );
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de  $|\varphi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\psi|^2$  sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par  $\vec{r}$  ;
- L'énergie cinétique ( $T_{él}$ ) et l'énergie potentielle ( $V_{él-él}$ ) des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non-classique.

L'énergie cinétique classique ( $T_{él}^{ind}$ ) provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique ( $V_{él-él}^{cla}$ ) n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste (énergies cinétique et potentielle non-classiques) a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation  $\varepsilon_{xc}$  [13].

Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte :

$$\varepsilon_{xc} = (T_{él} - T_{él}^{ind}) + (V_{él-él} - V_{él-él}^{cla}) = T_{él}^{dep} + V_{él-él}^{ncla} \quad (\text{II.19})$$

Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{él}[\rho]$  et  $V_{él-él}[\rho]$  à une expression où les fonctionnelles  $T_{él}^{ind}[\rho]$  et  $V_{él-él}^{cla}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{xc}$  représente ce qui n'est pas connu, c-à-d l'énergie d'échange-corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit,  $\varepsilon_{xc}$ . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système.

- L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes ( $F_{HK}$ ) et dépendantes du potentiel ( $V_{ext}$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $T_{él}^{ind}$ ) avec un terme dépendant du potentiel effectif;
- Ce potentiel effectif ( $V_{eff}$ ) contient le potentiel externe ( $V_{ext}$ ), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation  $v_{xc}(\vec{r})$  défini comme :

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.20})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn-Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + v_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

Où

$V_H(\vec{r})$  : est Le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombien classique et s'exprime en fonction de la densité électronique comme suit :

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.22})$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les  $\varphi_i$ :

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left( \frac{-1}{2}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.23})$$

$\varepsilon_i^{KS}$  et  $\varphi_i(\vec{r})$  étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles on détermine la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des  $N$  fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\varphi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.24})$$

Avec  $f_i$  est le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$  avec la condition de normalisation

$$\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = N_e, \text{ et } N_{occ} \text{ sont les états occupés.}$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $F[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie idéalement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est précisément la densité du système de  $N$  électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant aussi la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu [14]. Il est par conséquent indispensable d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux grands types de fonctionnelles s'inscrivent dans cette approche : la LDA (pour Local Density Approximation, approximation de la densité locale) et la GGA (Generalized gradient approximation, approximation du gradient généralisé). Nous les détaillons ci-dessous.

### II.3.4 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation se fait dans les approximations de la densité locale (*LDA*) et celle du gradient généralisé (*GGA*).

#### II.3.4.a Approximation de la densité locale LDA

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz homogène d'électron (Un gaz homogène d'électrons est un système d'électrons de densité uniforme dans son état fondamental). Son idée principale est de considérer un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis d'utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec précision. Dans cette approximation, la densité électronique est supposée localement uniforme,

et le potentiel d'échange-corrélation est considéré comme une quantité locale définie en un point  $\vec{r}$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce même point  $\vec{r}$ .

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  sert à désigner l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron dont la distribution est supposée uniforme.

La fonction  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  peut être décomposée en une contribution d'échange  $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  et de corrélation  $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , tel que :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [15].

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3\vec{r} \quad (\text{II.27})$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue. Plusieurs paramétrisations différentes de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été proposées par Wigner [16], Vosko-Wilk-Nussair [17], Perdew-Zunger [18], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte-Carlo*) de Ceperley et Alder [19] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]\rho(\vec{r})^{4/3} d^3\vec{r} \quad (\text{II.28})$$

Avec

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (\text{II.29})$$

Où  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up* ( $\uparrow$ ) et *down* ( $\downarrow$ ).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [20, 21, 22]. Les formes analytiques de  $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation [14].

La LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

L'approximation de la densité locale (LDA) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle est efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques, mais elle a certains erreurs provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Cette méthode sous-estime également les gaps dans un matériau isolant, les longueurs de liaison à l'équilibre, l'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Vander Waals sont en jeu, tandis que les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées.

Les constantes élastiques et les fréquences de phonons sont également bien reproduites, même si la LDA montre une légère tendance à les sous-estimer. Les propriétés diélectriques comme les constantes diélectriques et les coefficients piézoélectriques sont surestimés d'environ 10%.

L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène, elle atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité  $\rho(\vec{r})$  varie localement, à travers son gradient. C'est pourquoi et depuis 1985, un grand nombre de travaux se sont attachés à une nouvelle description des fonctionnelles d'échanges et corrélations en prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique, c'est à dire en considérant la densité ainsi que son gradient : ceci constitue l'approximation du gradient généralisé (GGA).

#### II.3.4.a Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour pallier les défauts de la méthode LDA, l'approximation du gradient généralisé (GGA) [23] sert à tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient.

L'approximation GGA permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours

systematique car la GGA surcorrigé parfois la LDA.

De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}); \nabla\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II.30})$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  : représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

En pratique, les méthodes de GGA traitent séparément la partie d'échange et la partie de corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

La partie échange est calculée sur la même base que pour la LDA, mais en ajoutant un facteur d'amélioration  $F_x(S)$  dépendant du gradient :

$$E_X^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] F_x(S) d^3\vec{r} \quad (\text{II.31})$$

Avec :

$$S = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 \rho^{5/3}} \quad (\text{II.32})$$

La partie corrélation reprend la paramétrisation de la LDA en ajoutant :

- soit une nouvelle paramétrisation pour le gradient. C'est le cas des fonctionnelles B (Becke88) [234], PW (Perdew-Wang) [25] ou bien encore mPW [26] (modified Perdew-Wang) ;
- soit un terme plus théorique n'utilisant que des constantes fondamentales, comme la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [23].

Les GGA semi-empiriques obtiennent de très bons résultats pour les systèmes particuliers comme les petites molécules, mais échouent dans ce cas-là à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électron homogène (comme par exemple dans un métal). La deuxième méthode est moins spécialisée mais plus robuste. C'est la GGA-PBE que nous utiliserons dans une partie de nos calculs.

En générale, les méthodes GGA permettent d'améliorer dans de nombreux cas, des résultats de la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries pour les liaisons faibles, et des bandes interdites plus importants que la LDA [27].

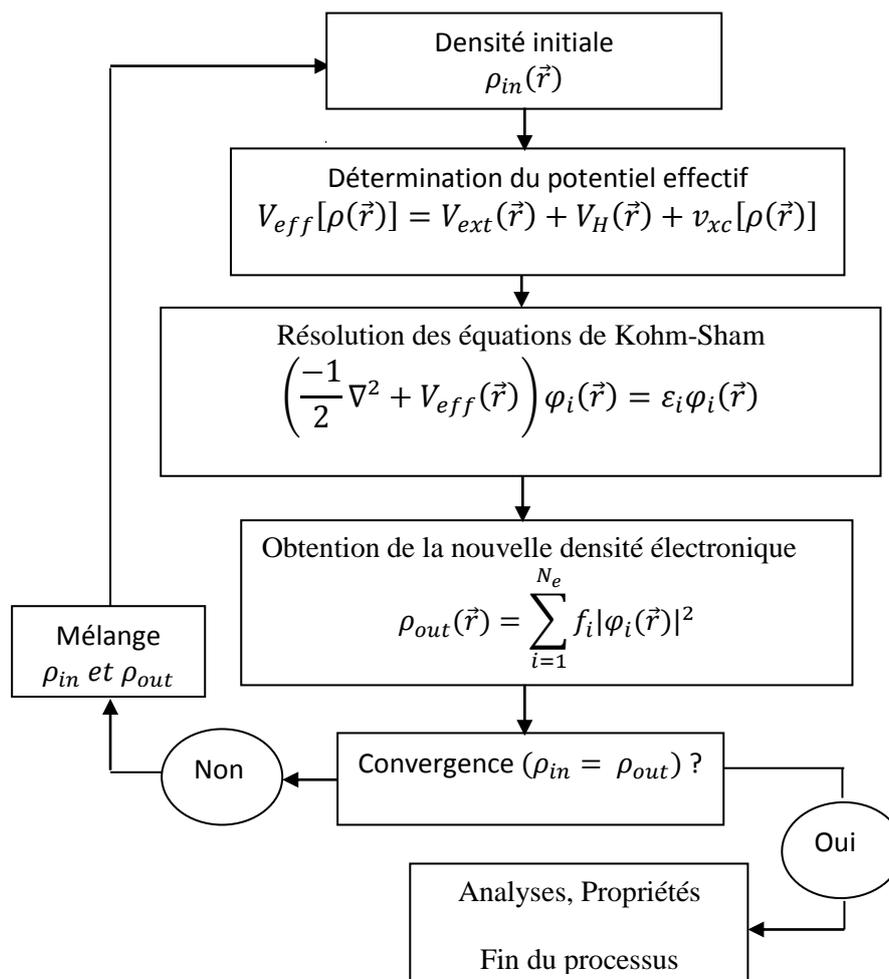
L'erreur commise en GGA est alors le plus souvent une sous-estimation des énergies de cohésion. L'amélioration est nettement moins flagrante du point de vue des propriétés structurales, déjà très bien décrites en LDA, et il apparaît même dans certains systèmes que la GGA entraîne des erreurs

plus élevées qu'en LDA. En règle générale, la correction entraînée par la GGA tend à surestimer légèrement les longueurs de liaison. Cette méthode sous-estime également les gaps d'énergie dans le cas des solides semi-conducteurs et des isolants presque de même ordre que la LDA.

Pratiquement, l'approche GGA, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

### II.3.5 Auto-cohérence dans les calculs de la D.F.T

Le Schéma représenté dans la figure (II.1) décrivant le processus itératif habituelle de résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham. L'objectif de cette méthode est de minimiser l'énergie totale en diagonalisant la matrice hamiltonienne par itérations successives. Commencant par la description de la densité initiale  $\rho_{in}(\vec{r})$  et terminant par le calcul des propriétés désirées.



**Figure II.1 :** Différentes étapes de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham.

Le point de départ d'un traitement auto-cohérent est une structure, ou généralement des positions atomiques d'une cellule donnée. Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule la densité de charge par un calcul atomique qui n'est rien d'autre que la résolution auto-cohérente de l'équation de Schrödinger ou de Dirac pour l'atome isolé.

Compte tenu des positions atomiques dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal  $\rho_{in}$  correspondant à la superposition des densités atomiques du système, qui devienne le point de départ du cycle d'auto-cohérence [8]. On commence le cycle par injecter la densité  $\rho_{in}(\vec{r})$  initiale, on peut résoudre les équations Kohn-Sham (II.23), une fois le potentiel effectif  $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$  a été calculé à l'aide de l'équation (II.21). La résolution des équations Kohn-Sham, permet de déterminer les états et énergie propre de Kohn-Sham  $\varphi_i$  et  $\varepsilon_i$ . Ensuite, une nouvelle densité  $\rho_{out}$  est construite en utilisant la densité totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (équation II.24). On compare ensuite  $\rho_{out}$  et  $\rho_{in}$ , si elles sont différentes, on détermine une nouvelle  $\rho_{in}$ , en mélangeant  $\rho_{out}$  avec  $\rho_{in}$  et on répète le processus jusqu'à la convergence. On s'arrête le calcul des que la densité satisfait aux conditions de convergence, plusieurs observables peuvent être évalués dont le plus important est l'énergie totale qui nous permet de calculer différentes propriétés.

## II.4. Méthodes de pseudo potentiel et ondes planes

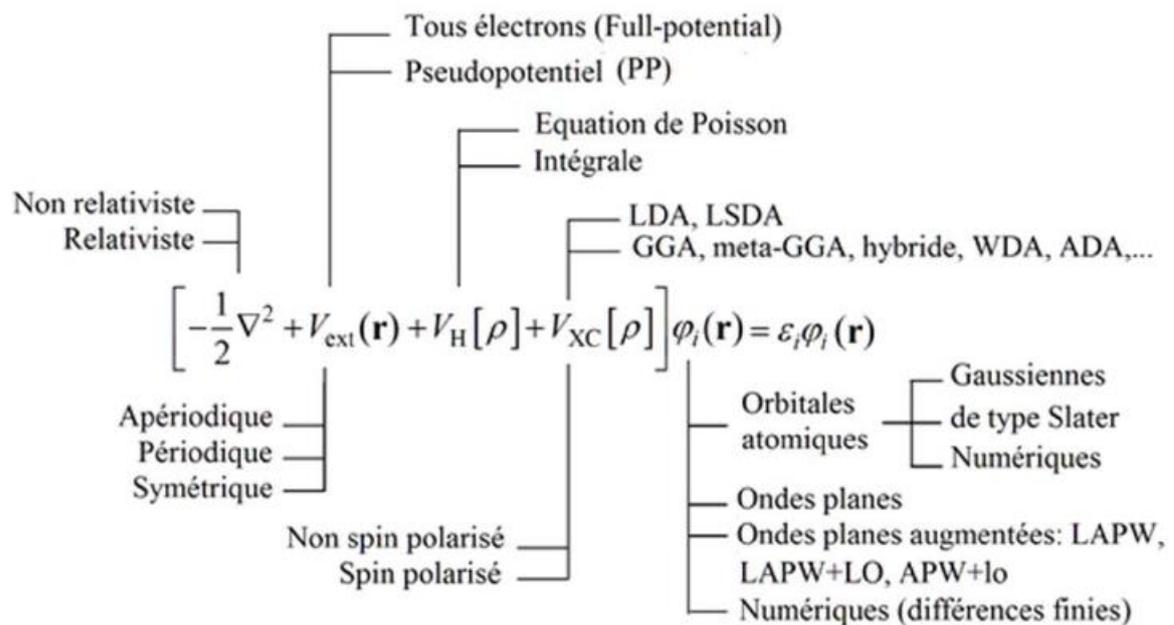
### II.4.1 Introduction

Dans la formulation de Kohn-Sham, les calculs numériques effectués sur l'état fondamental électronique d'un système rencontrent toujours des problèmes techniques supplémentaires. En effet, ils deviennent de plus en plus onéreux au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons, par exemple dans les métaux de transition qui se caractérisent par une localisation des orbitales d [6]. Généralement, et afin de minimiser le coût des calculs en temps, la résolution de l'équation de Kohn-Sham suivant le modèle de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) exige la sélection des caractéristiques d'implémentation, qui décrivent la nature de la base tel que : le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation qui est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie pour les  $\varphi_i(r)$ , ainsi de l'énergie cinétique qui peut être traitée suivant le type des éléments (lourds ou légers) comme le montre la figure II.2. La périodicité cristalline régulière du cristal nécessite l'utilisation d'une base appelée méthode de pseudo-potentiel et ondes planes (PP-PW) [28] et une technique de points spéciaux dans l'espace réciproque pour la fonction d'onde. Les électrons qui obéissent à l'équation de Kohn et Sham, sont appelés électrons de Bloch.

Les bases de type localisées ou orbitales atomiques (fonctions gaussiennes, orbitales atomiques, orbitales de type Slater, ...) sont des bases adaptées à la physique des systèmes périodiques et les systèmes apériodiques (molécules). Elles sont proches de la forme réelle des fonctions d'ondes [27]. Elles ont l'avantage de la rapidité de calcul (un petit nombre d'entre elles suffit à exprimer les caractéristiques principales d'une fonction d'onde). Mais Elles ont l'inconvénient de ne pas être raffinables simplement (bases non complètes ou sur-complètes), et d'être très dépendantes du système étudié.

Les bases systématiques (ondes planes) sont des bases qui ne sont pas spécifiquement adaptées aux fonctions d'ondes. Elles sont indépendantes de la position des atomes, et pourraient décrire n'importe quoi. Elles sont plus lourdes numériquement (il en faut beaucoup pour décrire une fonction d'onde) mais permettent d'ajuster la précision avec un seul paramètre [29].

Dans la suite on ne s'intéresse qu'à la description des deux approches implémentées dans notre code de calcul 'CASTEP' : les ondes planes et pseudopotentiels.



**Figure II.2 :** Représentation schématique des principaux choix des implémentations disponibles dans le cadre de la DFT concernant la nature de la base et le traitement de l'énergie cinétique et celle d'échange-corrélation [8].

#### II.4.2 Théorème de Bloch (l'approche d'ondes planes)

Nous avons vu qu'il était possible de réduire le problème de plusieurs électrons interagissants à un problème à un électron dans un potentiel effectif (méthodes de kohn-sham). Cependant, malgré cette simplification, l'étude des propriétés d'un cristal, serait impossible si l'on devait simuler le comportement indépendant d'un grand nombre d'atomes qui le composent et pour une base infinie (la difficulté réside au niveau des fonctions d'onde qui doivent être calculées). On peut surmonter ces

deux problèmes en développant les calculs sur un système périodique comme dans le cas des cristaux parfaits, qui serait donc virtuellement infini. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui stipule que dans un solide cristallin (périodique), chaque fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire comme le produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [23] :

$$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})} u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

Où :

$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r})$  : est la fonction d'onde du système,

$\vec{k}$  : est le vecteur de l'espace réciproque du cristal, et  $u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r})$  : est une fonction qui a la périodicité du réseau cristallin étudié, associé à une bande  $n_B$ .

La fonction de Bloch est la fonction d'onde d'un electron libre  $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$ , modulée par le potentiel périodique du réseau à travers la fonction  $u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r})$

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (*PZB*). Et chaque reproduction de la *PZB* est une zone de Brillouin.

Pour déterminer  $\varphi$  qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier [11] :

$$u_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}}, \quad n_B = 1, \dots, N_e \quad (\text{II.34})$$

Où :

$\vec{g}$  : représente un vecteur du réseau réciproque,

Et  $C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g})$  : représentent les coefficients de développement pour les orbitales occupées.

D'où l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\varphi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.35})$$

Les vecteurs  $\vec{k}$  de l'espace réciproque sont déterminés en appliquant les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman qui montrent que les vecteurs  $\vec{k}$  occupent l'espace réciproque

d'une façon discrète mais presque continue (quasi-continue). Le nombre de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  permis dans la première zone de Brillouin est égal au nombre de sites dans le cristal.

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour chaque vecteur d'onde  $\vec{k}$  de la première zone de Brillouin. Mais en pratique les choses ne sont pas aussi simples à cause de deux considérations qui font obstacle, d'une part, il existe une infinité de vecteurs  $\vec{k}$  appartenant à la première zone de Brillouin, d'autre part les vecteurs  $\vec{g}$  sont aussi en nombre infini.

### II.4.3 Echantillonnage de la première zone de Brillouin

Pour résoudre le premier problème de l'infinité des points  $k$  trouvé dans le théorème de Bloch, la première zone de Brillouin doit être discrétisée de façon à calculer la structure électronique pour un nombre fini et minimal de points  $k$ , où les états électroniques sont occupés et caractérisés par des bandes continues entre deux points- $k$ . C'est ce qu'on désigne par le terme *échantillonnage* des points- $k$ .

De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points- $k$ . On peut citer celles de Chadi et Cohen [30] et son extension par Monkhorst et Pack [31]. C'est cette dernière que nous avons utilisée dans notre calculs.

Les vecteurs d'ondes  $k$  de la première zone de Brillouin du réseau réciproque sont discrètes, quasi-continue et obéissent aux conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman. Le nombre de vecteurs  $k$  permis dans la première zone de Brillouin est identique au nombre de sites dans le cristal. L'infinité des points  $k$  exige l'échantillonnage de la première zone de Brillouin de façon à calculer la structure électronique pour un nombre limité et minimal de points  $k$  où les états électroniques sont occupés et caractérisés par des bandes continues. L'une des méthodes d'échantillonnage est celle de Monkhorst et Pack [31].

### II.4.4 Energie de coupure $E_{cut-off}$

Pour résoudre le deuxième problème du théorème de Bloch, la base spécifiée par l'équation (II.35) peut être tronquée, on peut donc limiter la base et ne prendre en compte que les ondes planes dont

l'énergie cinétique  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}|^2$  est inférieure, à une certaine énergie appelée énergie de coupure ou

$E_{cut-off}$

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}|^2 \leq E_{cut-off} \quad (\text{II. 36})$$

Avec

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}_{max}|^2 \quad (\text{II.37})$$

Cette inégalité (II.36) signifie que l'on prend toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à  $E_{cut-off}$ , Il y en a un nombre d'ondes planes  $N_{pw}$ , et elles sont situées à l'intérieur d'une sphère de rayon  $g_{max}$  centrée à l'origine.

Le nombre d'ondes planes utilisées  $N_{pw}$ , peut donner par la formule suivante :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (\text{II.38})$$

Où  $N_k$  est le nombre de vecteurs  $\vec{k}$  à l'aide des quels la première zone de Brillouin est échantillonnée, et  $\Omega$  est le volume de la cellule de simulation.

La base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique  $E_{cut-off}$ . La limitation de la base d'ondes planes conduit à une erreur sur le calcul de l'énergie totale du système, cette erreur peut être diminuée en augmentant la valeur de  $E_{cut-off}$ . Plus la fonction d'onde sera oscillante, plus l'énergie de coupure et par conséquent le nombre d'ondes planes devra être important pour en faire une bonne description. 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.

Donc, il est également facile de contrôler la convergence des propriétés physiques obtenues par les calculs, tout simplement en augmentant le nombre d'ondes planes. Cela consiste un des plus grands avantages des bases d'ondes planes. L'un des désavantages de ces dernières est la nécessité d'employer un grand nombre d'ondes planes pour décrire les états localisés qui ont des fortes oscillations de leurs fonctions d'onde, le temps de calcul sera donc plus important. Une façon de contourner cette difficulté consiste à utiliser la *méthode du pseudopotentiel*.

## II.5 Méthode de pseudopotentiel

Les pseudopotentiels représentent une partie non négligeable des méthodes de calculs en physique du solide, et ils sont à mettre en relation avec la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie développée depuis une cinquantaine d'année et ayant jusqu'à présent donné d'excellents résultats.

La technique du pseudopotentiel, introduite pour la première fois par Fermi (1934) s'est avérée depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides. Hellman [32] a proposé par suite une approximation du pseudopotentiel utilisé pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes dans les métaux alcalins. Plusieurs autres

suggestions [33, 34, 35] sont apparues dans la littérature des états solides mais, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman [36] en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). Dans les années suivantes, la méthode du pseudopotentiel a connu une évolution rapide et a montré ses capacités pour la prédiction de plusieurs propriétés physiques [37-40]. Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudopotentiels qui sont basés sur le fait que les propriétés physiques des solides sont déterminées par leurs électrons de valence.

### II.5.1 L'approximation du cœur gelé

Cette méthode consiste à geler les électrons du cœur et de traiter explicitement les électrons de valence qui se comportent comme des électrons libres. Le potentiel effectif dans les équations de Kohn et Sham est substitué par un pseudo-potentiel plus faible, qui représente le potentiel ressenti par les électrons de valence et qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons du cœur. Les fonctions d'ondes des électrons de valence sont remplacées par des pseudofonctions d'ondes [27]. Le pseudo-potentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons et le nombre d'ondes planes à prendre en compte dans le calcul.

Les électrons du cœur localisent autour des noyaux considérés comme un atome isolé, sont inertes. Le regroupement de ces électrons avec les noyaux constitue des ions rigides appelés approximation du cœur gelé [41].

### II.5.2. Formulation de Philips-Kleinman

En 1959 Phillips et Kleinman développent la première approche formelle (non empirique) de la notion de pseudopotentielle par une reformulation de l'approche des ondes planes orthogonalisées (OPW) [42] proposée par Herring en 1940 [43]. Dans cette méthode, la fonction d'onde (à une particule) de valence est orthogonale aux états du cœur.

Dans la méthode de Philips et Kleinman, les fonctions d'onde de valence (à une particule) d'énergies  $\varepsilon_v$  sont données par :

$$\varphi_v = \varphi_{ps} - \sum_i \langle \varphi_{ci} | \varphi_{ps} \rangle \varphi_{ci} \quad (\text{II.39})$$

où  $\varphi_{ci}$  est la fonction d'onde de cœur d'énergie  $\varepsilon_{ci}$ ,  $\varphi_{ps}$  est la pseudo-fonction d'onde.

La fonction d'onde  $\varphi_v$  satisfaisant à l'équation de Kohn-Sham (équation II.23)

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{eff} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.40})$$

Conduit à :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ps}^{PK}\right)\varphi_{ps} = \varepsilon_v\varphi_{ps} \quad (\text{II.41})$$

Par conséquent, les nouveaux états  $\varphi_{ps}$ , obéissent à une équation à une particule avec un potentiel modifié, mais ont les mêmes énergies propres  $\varepsilon_v$  que les états origines  $\varphi_v$ . Le potentiel modifié est  $V_{ps}^{PK}(\vec{r})$ , appelé pseudopotentiel de Phillips-Kleinman, défini par

$$V_{ps}^{PK} = V_{eff}(\vec{r}) + \sum_i(\varepsilon_v - \varepsilon_{ci})|\varphi_{ci}\rangle\langle\varphi_{ci}| \quad (\text{II.42})$$

Où  $\sum_i|\varphi_{ci}\rangle\langle\varphi_{ci}|$  est l'opérateur de projection sur les états de cœur.

Le nouveau terme  $\sum_i(\varepsilon_v - \varepsilon_{ci})|\varphi_{ci}\rangle\langle\varphi_{ci}|$  a été introduit pour tenir compte des effets des états de cœur sur les états de valence. Puisque les énergies de valence se trouvent au-dessus des énergies de cœur ( $\varepsilon_v > \varepsilon_{ci}$ ), ceci est toujours positif. Donc, ce terme est répulsif, et leur addition au potentiel réel  $V_{eff}$  qui est négatif conduit à un potentiel faible. En dehors de la région de cœur,  $V_{ps}^{PK}$  devient égal à  $V_{eff}$  parce que les fonctions d'onde de cœur s'annulent [36].

### II.5.3 Construction de pseudopotentiel

Les méthodes de construction des pseudopotentiels sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions :

- (i) les méthodes de conservation de la norme,
- (ii) les méthodes de non-conservation de la norme (ultra soft).

Dans toutes ces méthodes, le pseudopotentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés [6] :

(i) il doit être *additif*, i.e. le potentiel total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.

(ii) il doit être satisfaisant aux conditions de *transférabilité*, i.e. pour des environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel ; La façon la plus simple d'augmenter la transférabilité d'un pseudopotentiel est de réduire le rayon de coupure  $r_c$  des fonctions d'onde.

(iii) il doit avoir l'*efficacité* des calculs; i.e. il doit induire des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'onde [6].

#### II.5.3.a Pseudopotentiel à norme conservée

L'introduction des pseudopotentiels à norme conservée a été une étape importante vers le traitement efficace des électrons de cœur. La norme qui doit être conservée est la charge à l'intérieur

du rayon de coupure  $r_c$ . Dans cette méthode ils sont tabulés les pseudopotentiels de tous les éléments du tableau périodique. Dans la méthode de conservation de la norme, on résout l'équation de Schrödinger radiale pour un seul atome isolé, où la fonction d'onde est définie par trois nombres quantiques  $(n, l, m)$  :

$$\phi_{n,l,m}(\vec{r}, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.43})$$

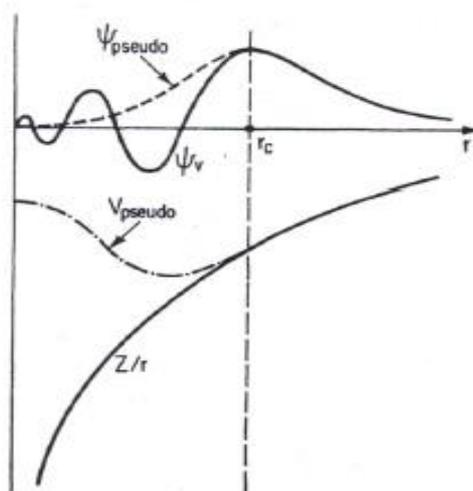
Où  $R_{n,l}(r)$ , est la partie radiale de l'orbitale atomique avec des nombres quantiques principal  $n$  et angulaire  $l$ , et  $Y_{l,m}$ , les harmoniques sphériques, étant donné la symétrie sphérique de l'atome, on peut considérer une équation du type Schrödinger où n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde  $R_{n,l}(r)$  représentant les électrons de valence.

une pseudo-fonction d'onde  $R_l^{pp}(r)$ , plus douce (présentant moins de nœuds) est construite à partir de la fonction d'onde  $R_{n,l}(r)$ ,

Dans le concept des pseudopotentiels à norme conservée  $R_l^{pp}(r)$ , ils doivent être satisfaire aux conditions suivantes :

doit satisfaire les conditions suivantes :

- le pseudo-fonction d'onde et la partie radiale de l'orbitale atomique coïncident à l'extérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  i.e.  $R_l^{pp}(r) = R_{n,l}(r) \quad r > r_c$
- les valeurs propres de  $R_l^{pp}(r)$  et  $R_{n,l}(r)$  sont égales, et cela nous donne  $\epsilon_l^{pp}(r) = \epsilon_l(r)$
- à l'intérieur de cette sphère de rayon  $r_c$ , la forme de la fonction  $R_l^{pp}(r)$  est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalisation des fonctions d'ondes. La figure II.3 illustre le tracé d'une pseudofonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [6,15].



**Figure II.3 :** Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudofonction d'onde, par rapport au potentiel et à la fonction d'onde exacts [15].

- Les fonctions d'ondes des électrons de cœur et de valence ne doivent pas se chevaucher. On suppose de plus que Les orbitales associées aux électrons du cœur et de valence ne se recouvrent pas, et dans ce cas, il est possible de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie.
- Le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau. On résout ce problème par le concept de conservation de la norme : la densité de charge à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_c$  est la même pour la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle pour chaque état de valence.

Ces pseudopotentiels à norme conservée (*norm-conserving potentials*) ont été développés par Trouiller et Martins [44], Hamann [45]. Leurs formulations sont différentes puisque la méthode de Hamann nécessite des rayons de coupure plus petits et des pseudofonctions d'onde se rapprochant exponentiellement des fonctions d'onde de valence au-delà de  $r_c$ , alors que dans la méthode de Trouiller et Martins l'égalité est imposée pour  $r \geq r_c$ .

Cependant ces deux approches présentent un coût prohibitif en temps de calcul pour les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique.

Les différentes conditions énumérées ci-dessus utilisent la dépendance angulaire des électrons dans les pseudopotentiels, i.e. dans le développement

$$V_{ps}(r) = \sum_{l,m} R_l^{pp}(r) \hat{P}_l \quad (\text{II.44})$$

où  $\hat{P}_l$  est un opérateur de projection sur les harmoniques sphériques  $Y_{l,m}$  de moment angulaire  $l$  i.e.

$$P_l = |Y_{l,m}\rangle\langle Y_{l,m}|$$

Si on utilise la même pseudo-fonction d'onde  $R_l^{pp}(r)$  pour tous les moments angulaires, le pseudopotentiel est dit local; si dépend de  $l$  le pseudopotentiel est dit non local. Les pseudopotentiels à *norme conservée* sont semi locaux, i.e. les pseudopotentiels sont locaux en  $r$ , mais dépendent d'une manière non locale en  $l$ . Le pseudopotentiel  $V_{ps}(r)$  de l'équation (II.44) peut s'écrire en terme de deux contributions, l'une locale et l'autre semi locale en ajoutant et en soustrayant une fonction  $R_{local}^{pp}(r)$

$$V_{ps}(r) = R_{local}^{pp}(r) + \sum_{L=0}^{L_{max}} \delta R_L \hat{P}_L \quad (\text{II.45})$$

Ou on a posé  $L=(l,m)$  et  $\delta R_L = R_l^{pp}(r) - R_{local}^{pp}(r)$  qui peut être interprété comme une correction au pseudopotentiel local dans la région de cœur. [6,8]

### II.5.3.b Pseudopotentiel ultra soft (US-PP)

Les pseudopotentiels ultra soft sont développés par Vanderbilt [46], ce type de pseudopotentiels ne respectent pas la conservation de la norme, i.e. La charge contenue dans la région du cœur est différente de la charge réelle dans cette région. Ce qui donne des pseudopotentiels caractérisés par des pseudofonctions d'onde lisses dans les régions du cœur, et s'appeler *pseudopotentiels ultradou*. Les pseudofonctions d'ondes sont restreintes à être égales aux fonctions d'onde tous électrons au delà de  $r_c$ , comme dans le concept de conservation de la norme, mais elles sont autorisés à être aussi lisses que possible à l'intérieur de  $r_c$ .

Les pseudopotentiels ultra soft autorisent l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour les pseudopotentiels à norme conservée, ce qui fait réduire fortement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire les orbitales localisées par la réduction du nombre d'ondes planes. Dans cette méthode, il est nécessaire d'augmenter la densité électronique pour que les fonctions d'onde permette de retrouver toute la charge du système, autour des atomes.

La densité qui tient compte de cette augmentation est écrite sous la forme [13] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \{ |\varphi_i(\vec{r})|^2 + \sum_{nm,N} Q_{nm}^N(\vec{r}) \langle \varphi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \varphi_i \rangle \} \quad (\text{II.46})$$

Où les  $\beta_n^N$  sont les fonctions composées d'une fonction angulaire multipliée par une fonction qui s'annulent hors de la région de cœur. Les indices n et m courent sur le nombre total de ces fonctions.  $Q_{nm}^N(\vec{r})$  sont les fonctions d'augmentation localisées dans la région du cœur.

A partir de là, l'énergie totale du système peut être reformulée pour tenir compte de l'utilisation des pseudopotentiels :

$$E_{tot} = \sum_i \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{NL} | \varphi_i \rangle + \int \rho(\vec{r}) V_{loc}^{ion}(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{ext} + E_{xc} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.47})$$

Où  $V_{NL}$  est la partie non local du potentiel, et qui peut s'écrire comme suit :

$$V_{NL} = \sum_{nm,N} D_n^0 |\beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \quad (\text{II.48})$$

Avec

$D_n^0$  : Un coefficient qui caractérise cette partie non locale du potentiel,

$V_{loc}^{ion}$  : La partie locale du pseudopotentiel.

Généralement, les pseudopotentiels de Vanderbilt ont montré une bonne description des paramètres énergétiques et géométriques des systèmes que nous avons étudiés, Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les pseudopotentiels de Vanderbilt qui sont implémentés dans le code CASTEP.

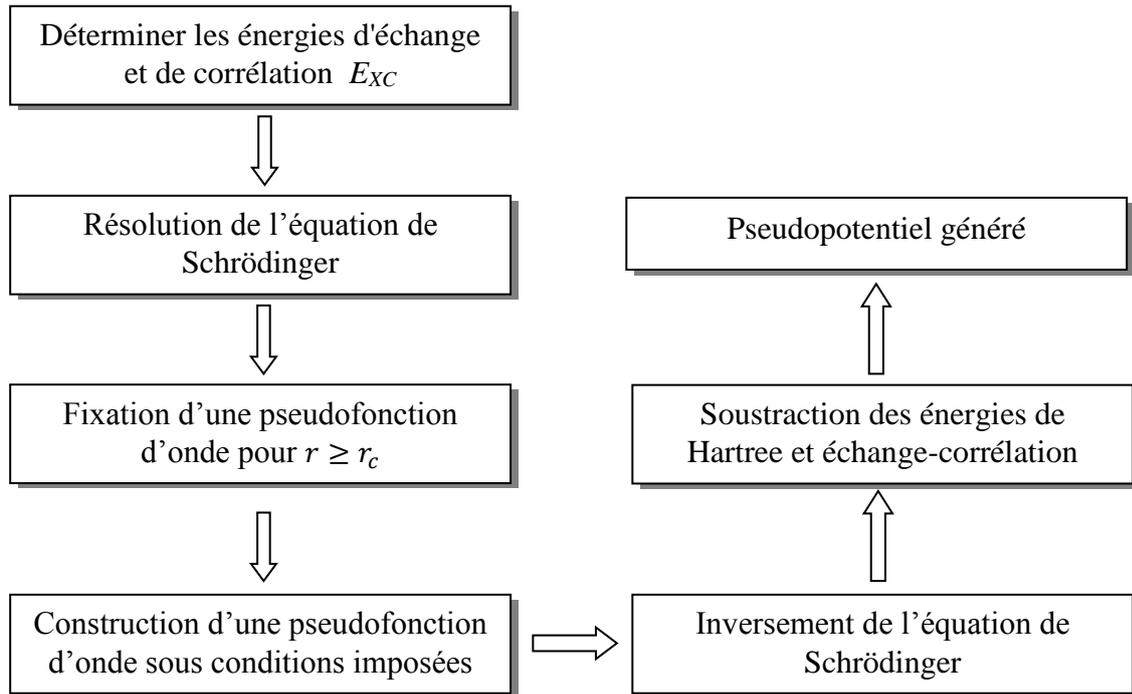
#### II.5.4. Génération de pseudo-potentiel

Les pseudopotentiels sont utilisés dans des calculs en physique du solide. On génère un pseudopotentiel, pour un atome, puis, du fait de la transférabilité des pseudopotentiels, on met en relation un grand nombre d'atomes dans un réseau (une maille cristalline par exemple), chacun ayant son pseudopotentiel. Il ne reste plus qu'à calculer les propriétés de la maille.

Les pseudo-potentils sont un élément essentiel dans les calculs en physique du solide, de par la grande simplification qu'ils apportent, leur transférabilité, et les bons résultats qu'ils donnent. Un pseudopotentiel bien trouvé pouvant être utilisé dans de nombreux systèmes. Sans pseudopotentiel, on ne peut pas utiliser une base d'ondes plane, base essentielle à la rapidité des calculs. De plus, les pseudopotentiels apportent un modèle simple des interactions entre l'ion formé par le noyau et les électrons de cœur, inertes chimiquement, et les électrons de valence, qui eux participent activement aux réactions chimiques. Répondant à des règles pendant leur génération, il n'en reste pas moins qu'il n'y a pas de méthode toute faite pour trouver un pseudopotentiel.

Généralement la méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique est décrite sur la figure (II-2). Et à partir du choix de l'élément étudié (numéro atomique, configuration électronique), et d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, on effectue des calculs avec tous les électrons par une procédure self-consistante pour déterminer les énergies propres et les états propres de l'atome isolé par un choix convenable des orbitales de valences.

On génère le pseudo potentiel en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation que dans le calcul tous-électrons, (fixation des énergies d'échange et de corrélation), on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure), et on résolve l'équation de Schrödinger, puis on fixe les pseudo fonctions d'ondes de valence comme fonctions d'ondes des électrons de valence à l'extérieur du rayon de coupure dans la région du cœur. On obtient un pseudo-potentiel en inversant l'équation de Schrödinger avec les pseudo-fonctions d'ondes et la soustraction des contributions de l'énergie de Hartree et l'énergie échange-corrélation pour les électrons de valence [41].



**Figure II.4 :** Schéma de génération d'un pseudopotentiel.

## II.6 Présentation du code CASTEP et détails de calculs

### II.6.1 Présentation du code de calcul CASTEP

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT, par exemple Dmol3 [47] VASP [48], ABINIT [49], CRYSTAL [50], BigDFT [51]. Dans ce travail, nous utiliserons le code de modélisation numérique appelé CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) développé à l'origine en 1988 par Payne et *al* [52, 53, 28]. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques nommé Material Studio commercialisés par Accelrys ©. CASTEP est un programme de pointe basé sur la mécanique quantique conçu spécifiquement pour la science des matériaux à l'état solide. CASTEP utilise la méthode pseudopotentielle de la théorie fonctionnelle de la densité, qui nous permet d'effectuer des calculs de mécanique quantique de premier principe qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces dans des matériaux tels que les semi-conducteurs, les céramiques, les métaux et les zéolites.

Les applications typiques impliquent des études de chimie de surface, de propriétés structurelles, de structure de bande, de densité d'états et de propriétés optiques. CASTEP peut également être utilisé pour étudier la distribution spatiale de la densité de charge et des fonctions d'onde d'un système. De plus, vous pouvez utiliser CASTEP pour calculer le tenseur complet des constantes élastiques de second ordre et les propriétés mécaniques associées d'un cristal (coefficient de Poisson, constantes de Lamé, module de masse).

Nous ne présenterons ici que ses principales caractéristiques. Il s'agit d'un code de calcul qui utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques des supermailles, une intégration sur la ZB, une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch.

Dans CASTEP, seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur  $k$  appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de symétrisation est aussi nécessaire pour les forces et le stress. En conséquence, la densité électronique est explicitement symétrisée. L'utilisation de la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul, en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de points- $k$  car CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des points- $k$ . Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

Afin de trouver l'état fondamental électronique du système étudié, deux algorithmes SCF sont disponibles dans le code CASTEP : Density Mixing (DM) [48] et EDFT (ensemble density functional theory) [54]. Bien que l'algorithme DM soit généralement, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence. L'algorithme EDFT est variationnel mais est généralement plus lent, en particulier en présence de bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de CASTEP pour un système donné.

La convergence est définie par des critères portant simultanément sur le module des forces, des contraintes et la dérivée de l'énergie totale. La fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) de Ceperly et Alder [19] et analytiquement paramétrée par Perdew et Zunger (CA-PZ) [18], et l'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [23]. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, le type de pseudopotentiel ultra-soft de Vanderbilt [46] extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©) est utilisé pour chaque élément, ce type de pseudopotentiel consiste à réduire considérablement le nombre d'ondes planes exigées comparativement au pseudopotentiel à normes conservées. Ces pseudopotentiels ont été optimisés en LDA, mais ont été qualifiés avec les approximations LDA et GGA. Pour certains éléments, une correction non linéaire de cœur est incluse dans l'expression du pseudopotentiel [55]. Le résultat des calculs est analysé à l'aide des outils de « Materials Studio ».

### II.6.1.1 Optimisation géométrique avec le code CASTEP

La tâche d'optimisation géométrique d'équilibre, est la première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide qui nous permet d'affiner la géométrie d'un système périodique 3D pour obtenir une structure stable. La détermination de la structure optimisée d'un tel système est basée sur la réduction de l'amplitude des forces et des contraintes calculées jusqu'à ce qu'elles deviennent plus petites que les tolérances de convergence définies. Il est possible de calculer les forces s'exerçant sur les atomes, à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman [56, 57]. Cela ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale (statique) du système.

Les optimisations géométriques sont effectuées dans le package CASTEP de manière autocohérente à l'aide d'un algorithme de prédiction-corrrection nommé BFGS (Méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) [58] à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la

pression hydrostatique et fournit généralement le moyen le plus rapide de trouver la structure d'énergie la plus basse et c'est le seul système qui supporte l'optimisation cellulaire dans CASTEP.

Cette procédure est indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation géométrique précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système. Dans le cas de systèmes périodiques, le volume d'équilibre de la maille peut être calculé pour une pression hydrostatique imposée non nulle, ce qui permet de déterminer un point de l'équation d'état (Equation of state) du système. Cette méthode permet d'obtenir des résultats comparables à l'expérience.

### II.6.1.2 Convergence en Cut-off et l'échantillonnage en point $k$ dans le code CASTEP

La première étape de calcul de premier principe pour un matériau donné, consiste à fixer deux paramètres techniques essentiels, influent sur la convergence, le temps et la précision du calcul, à savoir la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de points- $k$  dans l'espace du réseau réciproque et la taille de la base d'ondes planes par le choix de l'énergie de coupure (cutoff energy).

On considère que la taille de la base est suffisante (on dit que le calcul est *convergé* par rapport à la taille de la base) lorsque l'énergie totale en fonction du *cut-off* atteint un plateau pour une énergie suffisamment basse. En pratique, comme la densité électronique varie toujours très rapidement près des atomes à cause des électrons de cœur qui sont très localisés, et pour assurer la convergence de l'énergie totale  $E_{tot}$  et fixer la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le calcul, il est nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels pour réduire la taille de la base, nous avons noté que l'utilisation des pseudopotentiels ultrasoft permet de réduire l'énergie de *cutoff* qu'il fallut utilisée pour trouver un compromis entre la précision et le coût calculatoire des résultats contrairement au pseudopotentiel à norme conservée.

Le nombre de points- $k$  est un paramètre qui dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure que nous voulons calculer, donc pour choisir le nombre de points- $k$ , il faudra trouver un compromis entre le temps de calculs et un nombre de points  $k$  qui donne une valeur convergée de l'énergie totale. En pratique, le calcul est nécessairement effectué avec un nombre fini de points  $k$ , que l'on choisit le plus faible possible tout en réalisant un échantillonnage représentatif de la zone de Brillouin, la méthode d'échantillonnage utilisée par le code CASTEP est celle de Monkhorst-Pack [31], qui rend l'échantillonnage le plus uniforme possible le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système permet de réduire le nombre de points- $k$  de la cellule primitive.

### II.6.1.3 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états

#### II.6.1.3.a Structure de bandes électroniques

Comme on l'a vu précédemment, dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction de  $k$ . Les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. La structure de bandes électronique du système étudié est obtenue par le calcul des orbitales de Kohn-Sham sur un échantillonnage de points  $k$  le long de trajets passant par ces points  $k$  et axes de haute symétrie dans la zone de Brillouin. La résolution des équations de Kohn-Sham peuvent donner ces valeurs propres, et qui permettent de générer en DFT des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques.

Généralement, La courbe  $E_{band} = f(dk)$  avec  $dk$  est la distance entre les différents points- $k$ , représente la structure de bandes électroniques est dans laquelle chaque point  $k$  est reliée avec la valeur propre associée à une bande donnée. On note que, le gap d'énergie calculé à partir des valeurs propres de Kohn-Sham utilisant les méthodes LDA et GGA est sousestimé par rapport du gap d'énergie obtenu expérimentalement.

#### II.6.1.2.b Densité d'états électroniques

Un autre outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques totale (TDOS, *Total Density of States*) ou de densité d'états électroniques partielle (PDOS, *Partial density of states*). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états monoélectroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [59] et réalisées par projection des orbitales monoélectroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ , ou  $f$ ) des atomes constitutifs du système.

Dans un système à spin polarisé, des DOS distinctes pour les électrons de spin up et spin down peuvent être introduites. Leur somme produit la densité d'états totale (TDOS) et leur différence est appelée la densité d'états de spin (SDOS, *spin density of states*).

La densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence, le gap d'énergie dans les isolants et le nombre et l'intensité des principales caractéristiques sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique causés, par exemple, par une pression externe.

### II.1.6.4 Traitement des propriétés optiques par le code Castep

En général, la différence dans la propagation d'une onde électromagnétique par le vide et d'autres matériaux peut être décrite par un indice de réfraction complexe.

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{II.49})$$

Dans le vide, il est réel et égal à l'unité. Pour les matériaux transparents, il est purement réel, la partie imaginaire étant liée au coefficient d'absorption par,

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} \quad (\text{II.50})$$

La fraction d'énergie perdue par l'onde en traversant une épaisseur unitaire du matériau concerné. Ceci est dérivé en considérant le taux de production de chaleur Joule dans l'échantillon

Le coefficient de réflexion peut être obtenu pour le cas simple d'incidence normale sur une surface plane en faisant correspondre les champs électriques et magnétiques à la surface,

$$R = \left| \frac{1-\tilde{n}}{1+\tilde{n}} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (\text{II.51})$$

Cependant, lors de l'exécution de calculs de propriétés optiques, il est courant d'évaluer la constante diélectrique complexe, puis d'exprimer d'autres propriétés en fonction de cela. La constante diélectrique complexe est donnée par,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \tilde{n}^2 \quad (\text{II.52})$$

et donc la relation entre les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique est

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (\text{II.53})$$

Une autre forme fréquente pour l'expression des propriétés optiques est la conductivité optique,

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon - 1) \quad (\text{II.54})$$

Une autre propriété que nous pouvons calculer à partir de la constante diélectrique complexe est la fonction de perte. Il décrit l'énergie perdue par un électron ponctuel traversant un matériau diélectrique homogène, et est donnée par,

$$Im \left( \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{II.55})$$

#### II.1.6.4.1 Connexion à l'expérience

Expérimentalement, les paramètres optiques les plus accessibles sont l'absorption et les coefficients de réflexion. En principe, étant donné la connaissance de ces deux éléments, les parties réelle et imaginaire de  $\tilde{n}$  peuvent être déterminées, par l'équation. (II.50) et Eq. (II.51). Eq. (II.52)

permet l'expression en termes de constante diélectrique complexe. Cependant, en pratique, les expériences sont plus compliquées que le cas de l'incidence normale considérée ci-dessus. Les effets de polarisation doivent être pris en compte, et la géométrie peut devenir très impliquée (par exemple, la transmission à travers des films multicouches ou l'incidence sous un angle général). CASTEP prend désormais en charge les optiques à polarisation de spin pour les pseudopotentiels à conservation de normes. Seules les transitions entre des bandes correctement sélectionnées sont autorisées, c'est-à-dire, uniquement les bandes ayant le même signe d'essorage. Pour une discussion plus générale de l'analyse des données optiques, voir Palik [60].

### II.6.1.5 Méthode de calcul des constantes élastiques

Les méthodes pratiques de détermination des coefficients d'élasticité à partir des calculs de premiers principes fixent généralement soit la contrainte (stress) ou la déformation (strain) à une valeur finie, optimisent tous les paramètres libres de la structure, et calculent l'autre propriété (la déformation ou la contrainte, respectivement). Avec un choix judicieux de la déformation appliquée, les coefficients élastiques peuvent alors être déterminés. L'application d'une déformation homogène donnée (strain) et le calcul de la contrainte en résultant nécessite beaucoup moins d'effort de calcul, puisque la cellule unité est fixée et seulement les positions ioniques exigent l'optimisation. C'est la méthode implémentée dans le code CASTEP (finite strain method). Il ya d'autres méthodes plus sophistiquées pour le calcul des constantes élastiques à partir des calculs de la DFT (par exemple, basé sur la méthode de la réponse linéaire), mais elles impliquent des changements significatifs apportés au code DFT lui-même, plutôt que d'utiliser l'output d'un calcul standard DFT pour une cellule unitaire déformée [8].

### II.6.2 Méthode et paramètres de calculs

Tous les calculs effectués dans ce travail sont réalisés à l'aide d'une méthode pseudopotentielle à ondes planes (PP-PW) [28] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code CASTEP. Les pseudopotentiels ultradoux de type Vanderbilt [46] extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©) sont utilisés pour représenter les interactions des électrons de valence avec les ions des noyaux pour les différents atomes constituant les matériaux étudiés dont les états de valence sont donnés comme suit : Mn ( $3d^5$ ,  $4s^2$ ), Te ( $5s^2, 5p^4$ ), S ( $3s^2 3p^4$ ) et Se ( $4s^2 4p^4$ ). Le traitement du potentiel d'échange-corrélation a été effectué dans l'approximation de la densité locale (LDA) de Ceperley et Alder [19] paramétré par Perdew et Zunger [18] pour le composé MnTe et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [23] pour le MnS et le MnSe.

Pour l'ensemble de nos calculs, nous avons utilisé la technique de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno telle que rapportée dans la réf. [58] est utilisé pour optimiser les géométries des différents composés étudiés (MnTe, MnS, MnSe). La polarisation de spin du matériau étudié est prise en compte dans les présents calculs. Pour calculer les coefficients élastiques monocristallins ( $C_{ij}$ ), la méthode finie contrainte-déformation [61] a été utilisée. En dérivant  $C_{ij}$ , les paramètres élastiques polycristallins ont déterminé dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill.

La tolérance de convergence pour l'optimisation de la géométrie est sélectionnée de telle sorte que l'énergie minimale, la force maximale, la contrainte maximale et le déplacement maximal sont inférieurs à  $5 \times 10^{-6}$  eV/atome, 0,01 eV/Å, 0,02 GPa, et  $5,0 \times 10^{-4}$  Å, respectivement.

Avant le calcul des différentes propriétés désirés, en faisant des testes de convergence de l'énergie totale  $E_{tot}$  des composés MnTe, MnS et MnSe en fonction de nombre de points  $k$  dans la première zone de Brillouin et en fonction du paramètre de coupure  $E_{cutoff}$ .

Les tests de convergences effectués sur les trois composés, nous ont permis de fixer la valeur de l'énergie de coupure à 400 eV pour l'ensemble de base de l'onde plane. Les intégrations de la zone de Brillouin sont effectuées en utilisant 56 points- $k$  dans la partie irréductible, qui correspondait à l'ensemble points de Monkhorst-Pack  $12 \times 12 \times 12$ .

### II.6.2.1 Paramètres structuraux de l'état fondamental

Les trois composés MnX ( $X = \text{Te, S et Se}$ ) étudiés dans ce travaille possèdent la même structure, ils se cristallisent dans la structure sphalérite dite zincblende [phase  $B_3$  ; groupe de symétrie  $F\bar{4}3m$  (SG : 216)]. Le réseau du zinc blende est cubique à faces centrées (cfc) décrite par  $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Cette structure est définie par une base de deux atomes Mn et X aux positions (0, 0, 0) et (1/4, 1/4, 1/4) qui est associée à chaque nœud, La maille conventionnelle contient quatre molécules MnX. Autour de chaque atome, on note que sous l'effet de la pression hydrostatique, les trois composés peuvent subir une transition de phase, un changement de structure a lieu de la structure zincblende vers la structure du chlorure de sodium (NaCl) [phase  $B_1$  ; groupe de symétrie  $Fm\bar{3}m$  (SG : 225)].

Après avoir déterminé  $E_{cut}$  et le nombre de points  $k$  ( $nkpt$ ) qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale, on les utilise ensuite pour calculer l'énergie totale pour différentes valeurs de la constante de réseau.

Les différentes valeurs obtenues des énergies sont tracées en fonction du volume de la maille.

D'après ces courbes d'énergie totale  $E_{tot}$  présentée en fonction du volume de la maille obtenues dans le cadre des deux approximations GGA et LDA, on peut déduire les propriétés structurales statiques telles que : Le paramètre de maille  $a_0$  pour chaque composé MnTe, MnS et MnSe à l'équilibre à partir

du volume qui donne le minimum d'énergie totale, ainsi que le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'_0$ .

La procédure consiste à faire un fit sur les valeurs de  $E_{tot}$  en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [62] donnée par :

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{II.56})$$

Avec :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{4}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (\text{II.57})$$

Où :  $B_0$  est le module de compressibilité donné par la relation (II.57),  $V_0$  est le volume d'équilibre,  $E(V_0)$  est l'énergie au volume d'équilibre et  $B'_0$  la dérivé du module de compressibilité en fonction de la pression  $P$  à une pression nulle.

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{à } P = 0 \quad (\text{II.57})$$

En plus de la valeur du paramètre de maille à l'équilibre ( $a_0$ ) obtenue par l'ajustement (fitting) de l'équation (II.56) de Murnaghan, il existe un programme du package implémenté dans le CASTEP qui fait la tache d'optimiser ce paramètre en utilisant la technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [58].

**Bibliographies**

- [1] P. A. M. Dirac, « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems», Proc. Roy. Soc. (London) 123 (1929) 714.
- [2] C. Escure, Thèse de doctorat; Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2010).
- [3] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [5] V.A. Fock, Z. Phys. 15 (1930) 126.
- [6] P. S. Moussounda, Thèse de doctorat ; Université Louis Pasteur de Strasbourg I, (2006)
- [7] D.R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 24 (1928) 328.
- [8] K Hadadi, Thèse de doctorat, université de Sétif (2013).
- [9] J.C. Slater, J.B. Mann, J.M. Wilson, J.H. Wood, Phys. Rev. 184 (1969) 672.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [11] S Daoud, Thèse de doctorat, université de Sétif 1 (2013).
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [13] M Orio, Thèse de Doctorat, université de Grenoble I (1992).
- [14] V. Trinite, Thèse de Doctorat en physique, Ecole Polytechnique, France (2006).
- [15] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26 (1930) 376.
- [16] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc., 34 (1938) 678.
- [17] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [18] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [19] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [20] U. V. Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5 (1972) 1629.
- [21] O. Gunnarson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13 (1976) 4274.
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1993) 13244.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [24] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [25 ] J. P. Perdew, K. Burke, and Y . Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [26] C. Adamo, V. Barone, J Chem. Phys 108 (1998) 664.
- [27] E. Betranhandy, Thèse de Doctorat, université de Bordeau (2005).
- [28] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [29] E. Arras, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2010).
- [30] D.J. Chadi and L. Cohen, Phys. Rev. B 8 (1993) 5747.
- [31] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 18 (1978) 5897.

- [32] H. Hellmann, W. Kassatotschkin, *Acta Physicochim. u.r.s.s.* 5 (1936) 23.
- [33] F. Seitz, « The modern theory of solids », New-York (1964).
- [34] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* 1 (1957) 249.
- [35] M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Phys.* 24 (1954).
- [36] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [37] J. C. Phillips. *Phys. Rev.* 112 (1958) 685.
- [38] F. Bassani and V. Celli, *J. Phys. Chem. Solid* 20 (1961) 64.
- [39] M. L. Cohen and V. Heine, *Phys. Rev.* 122 (1961) 1821.
- [40] B. I. Austin, V. Heine and L. I. Shen, *Phys. Rev.* 127 (1962). 276.
- [41] S Bouras, Thèse de doctorat, université de Sétif1 (2015).
- [42] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, « Physique du solide », EDP Sciences, France, (2002).
- [43] C. Herring, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [44] N. Trouillier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* 43 (1991)1993.
- [45] D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 40, 2980 (1989).
- [46] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41 (1990). 7892.
- [47] B. Delley. *Jour of Chem Phys* 92 (1990) 508.
- [48] G. Kresse and J. Furthmuller. *Phys Rev B* 54 (1996) 11169.
- [49] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Cracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Riganese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y Raty and D. C. Allan .*Comp. Mat. Scie.* 25 (2002) 478.
- [50] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco and M. Lunnell, *CRYSTAL09 User's Manual*. University of Torino, Italy, and CLRC Daresbury Laboratory, U.K. (2010).
- [51] I. Genovese, M. Ospici, T. Deutsch, J-M. Méhaut, A. Neelov and S. Goedecker, *arXiv* 1, 0904 (2009) 1543.
- [52] Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard , Phil J. Hasnipm, Matt I. J. Probert , Keith Refson and Mike C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220, (2005) 567.
- [53] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M. C. Payne, *J. Phys. Cond. Matter.* 14 (2002) 2717.
- [54] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1337.
- [55] S. G. Louie, S. Froyen and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 1738.
- [56] H. Hellmann. Leipzig: Franz Deuticke. 285 (1937).
- [57] R. P. Feynman. *Phys. Rev.* 56 (1939) 340.
- [58] Fischer, T.H., Almlof, J.: *J. Phys. Chem.* 96, (1992) 9768.

[59] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.

[60] E.D.PALIK, «Handbook of Optical Constants of Solids», 1 Ed. Academic Press, California, USA, (1985).

[61] Milman, V. Warren, M.C. *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 241.

[62] F. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.

---

# **Chapitre III**

## ***Résultats et discussions***

---

### Chapitre III: Résultats et discussions

#### Étude des propriétés structurales, mécaniques et optoélectroniques du MnX

(X = Te, S et Se)

##### III.1 Introduction

Les avancées théoriques et la réduction du coût de calcul ont provoqué une démocratisation considérable de la modélisation ab initio ; plusieurs codes ont été commercialisés, leur utilisation croît d'une manière exponentielle, et les chercheurs deviennent de plus en plus sensibles à leurs résultats. En tant qu'aide à l'analyse et à l'interprétation des données expérimentales, la modélisation ab initio est désormais devenue un outil presque incontournable. En outre, ses capacités prédictives en font un véritable « expérience à l'ordinateur », capable d'identifier sans ambiguïté des mécanismes microscopiques sous-jacents aux phénomènes ou aux propriétés étudiées.

L'étude des propriétés des matériaux sous pression est devenue une activité de recherche importante. Cela est dû au développement de la cellule à enclume en diamant (dispositif qui permet de soumettre un matériau à des pressions et températures très élevées et de réaliser de nombreuses mesures physiques dans ces conditions.) et à l'extension de la plage de pression statique des mesures optiques et rayon-X [1-3]. D'autre part, plusieurs techniques de calcul pour la structure électronique et les calculs ab initio ont permis de mieux comprendre les propriétés fondamentales du matériau sous pression [4-9]. En fait, le réglage de pression a un effet important sur les propriétés fondamentales des matériaux semi-conducteurs et peut conduire à de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés de comportement.

Malgré l'importance du semiconducteur magnétique à base de MnX (X = Te, S et Se) en phase zinc blende, il n'y a eu que peu de travaux sur les propriétés fondamentales de ce type de composé semiconducteurs sous pression. Pour cela, d'autres investigations du matériau d'intérêt sous pression sont nécessaires.

Dans la présente contribution, l'étude des propriétés structurelles, mécaniques et optoélectroniques du composé semiconducteur MnX (avec X = Te, S et Se) dans la phase zinc blende a été étudiée. En utilisant la méthode du pseudopotentiel et onde plane (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui mise en œuvre dans le code CASTEP, La fonctionnelle d'échange-corrélation est traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) pour le MnTe et dans l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) pour les deux composés MnS et MnSe. Le but de la présente étude est d'étudier les propriétés d'intérêt de la MnX (X = Te, S et Se) dans la structure zinc-blende, on s'intéresse sur leur dépendance à la pression hydrostatique.

Afin d'étudier les propriétés structurales, en particulier le paramètre de maille le volume et la densité cristalline, les propriétés élastiques: telles que la matrices des constantes élastiques, et certains autres paramètres, tels que : le module de rigidité et sa dérivée, le module de cisaillement, le facteur

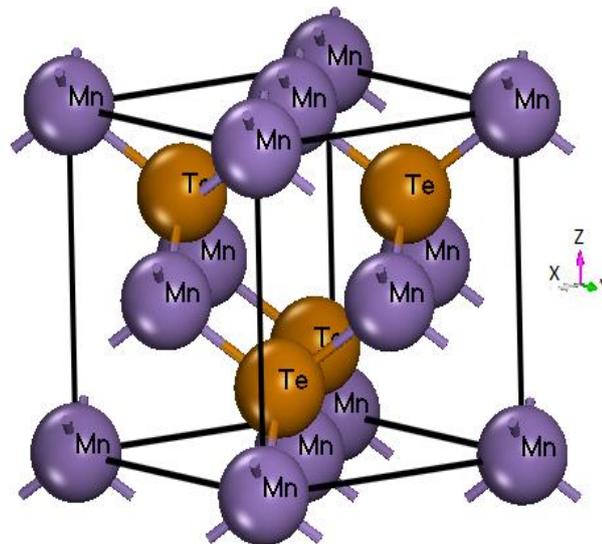
d'anisotropie, et par conséquent l'effet de l'anisotropie sur les évolutions d'autres paramètres mécaniques tels que, le module de Young, ainsi que le coefficient de Poisson, du composé semiconducteurs MnX dans la phases zinc-blende. Les vitesses de propagation des ondes élastiques selon certaines orientations cristallographiques sont ainsi déterminées, ces dernières sont ensuite utilisées pour la prédiction de la température de Debye. Nous proposons d'étudier aussi les propriétés optoélectroniques, à savoir le gap énergétique, l'indice de réfraction, les fonctions diélectriques, conductivité optique, réflectivité et la structure de bande. L'étude a été faite à pression nulle et sous l'effet de la pression hydrostatique.

### III.2 Etude des propriétés structurales du MnX (X = Te, S et Se)

#### III.2.1 Etude des propriétés structurales du MnTe à pression nulle

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux du composé semiconducteur MnTe en phase zinc-blende à l'équilibre c.-à-d. à  $P = 0$  GPa et  $T = 0$  K.

La figure III.1 présente la structure du MnTe, un prototype de la cellule élémentaire du MnTe cubique à faces centrées.



**Figure III.1 :** La cellule élémentaire du MnTe cubique à faces centrées (zinc-blende).

La constante de réseau relaxée calculée ( $a_0$ ), le volume de cellule unitaire ( $V_0$ ) et la longueur de liaison interatomique ( $d$ ) pour le MnTe en structure zinc-blende sont représentés dans le tableau III.1, qui contient également les données expérimentales disponibles rapportées dans la littérature afin de pouvoir les comparer avec nos résultats actuels. Notez que l'écart entre notre  $a_0$  calculé et celui rapporté par la croissance épitaxiale pour des couches du MnTe effectuée par épitaxie par jet moléculaires (MBE) sur des substrats cubique [10, 11] est inférieur à 2%. La même conclusion est tirée pour le volume de la cellule unitaire avec un écart inférieur à 6%. Le processus d'optimisation

de la géométrie est effectué à l'équilibre. La figure III.2 représente les données d'énergie-volume total ( $E-V$ ) résultantes. Ces données sont adaptées à l'équation d'états de Murnaghan permet d'obtenir le module de compressibilité à l'équilibre noté  $B_0$  et sa dérivé par rapport à la pression noté  $B'_0$ . Les valeurs obtenues pour  $B_0$  et  $B'_0$  sont données dans le tableau III.1. Les données citées dans la littérature sont également présentées à titre de comparaison. Nous observons que notre calcul des valeurs  $B_0$  est en désaccord avec la valeur expérimentale de 37 GPa rapportée par Djemia et al. [12] en utilisant la diffusion de la lumière de Brillouin, il s'accorde bien avec l'expérimental de 52,67 GPa déterminés à partir des constantes élastiques rapportées par Abramof et al. [13] en utilisant des expériences de réflexion par diffraction d'électrons de haute énergie. Sur le plan théorique, notre résultat est beaucoup plus important que celui de 29 GPa calculé par Djemia et al. [12] en utilisant des calculs ab initio dans l'approximation du gradient généralisé. Néanmoins, notre valeur calculée de  $B_0$  est en parfait accord avec celle de 50 GPa calculée par le même auteur de Réf. [12] en utilisant l'approximation de densité de spin locale. En l'absence à la fois des données théorique et expérimentale concernant  $B'_0$  pour le MnTe en structure zinc-blende, au meilleur de notre connaissance, nos résultats sont une prédiction qui peut contribuer pour des futures études.

**Tableau III.1** Constante de réseau  $a_0$ , volume de cellule unitaire ( $V_0$ ), longueur de liaison interatomique ( $d$ ) et module de rigidité et sa dérivée du MnTe en comparaison avec des valeurs expérimentales (Exp) et autres théoriques (Théo).

Paramètres	Présent calcul	Autres calculs
$a_0$ (Å)	6.2142 <sup>a</sup> 6.2146 <sup>b</sup>	6.337 [10, 11] (Exp)
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	59.99 <sup>a</sup> 60.00 <sup>b</sup>	63.6196 [10, 11] (Exp)
$d_0$ (Å)	2.6908 <sup>a</sup> 2.6910 <sup>b</sup>	-
$B_0$ (GPa)	50.38 <sup>b</sup> 50.71 <sup>c</sup>	37 [12] (Exp); 29 [12] Théo 52.67 [13] <sup>d</sup> (Exp) ; 50 [12] Théo
$B'_0$	4.50 <sup>b</sup>	-

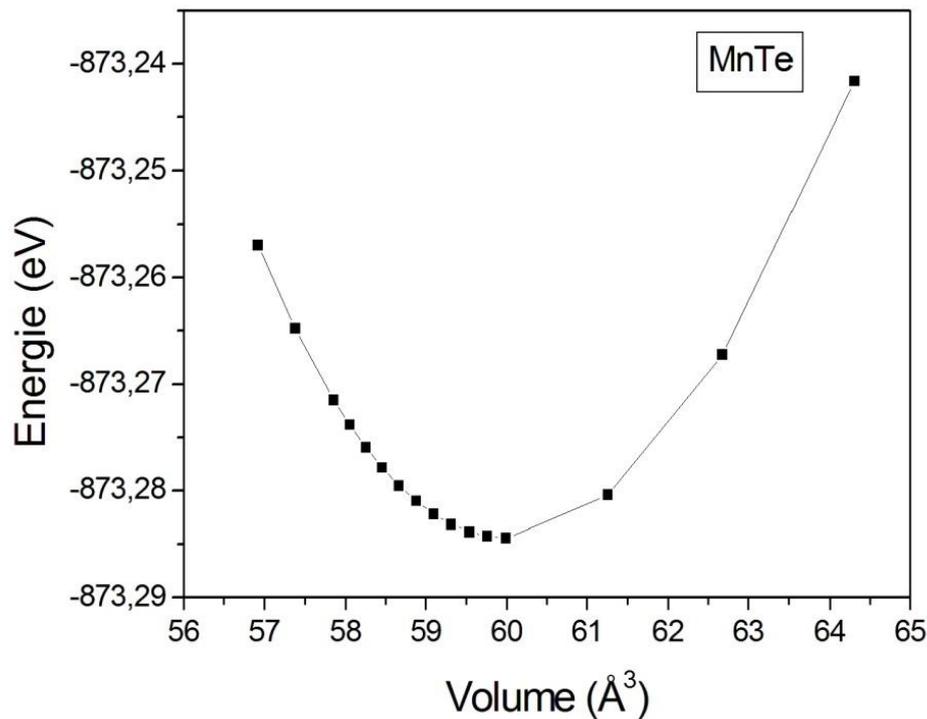
<sup>a</sup> BFGS,

<sup>b</sup> à partir du fit de l'équation de Murnaghan,

<sup>c</sup>  $B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ,

<sup>d</sup> Déterminer à partir des valeurs expérimentales des constants élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$  rapportés dans la Ref. [13] :  $B = 1/3(C_{11} + 2C_{12})$ .

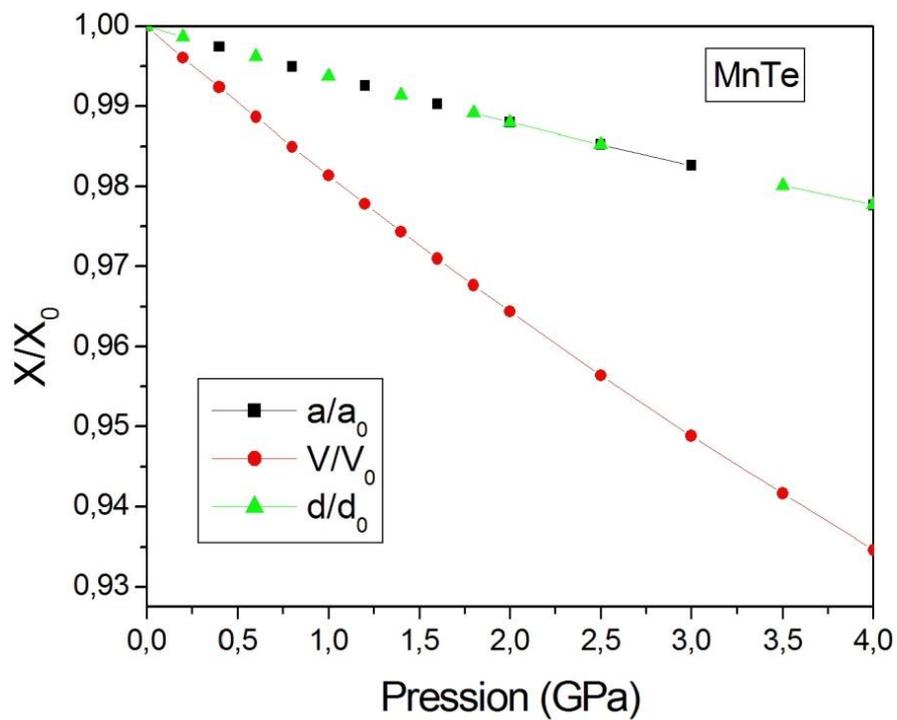
Les valeurs structurales calculées par la méthode d'optimisation BFGS s'accordent bien avec ceux obtenus à partir des ajustements de l'équation Murnaghan ( $E-V$ ) et ceux évalués à partir de la compressibilité volumique. Ce sert de preuve de la fiabilité et la précision de la méthode théorique utilisée et donne confiance dans les résultats prédits pour les propriétés élastiques, électroniques rapporté dans le présent travail.



**Figure III.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

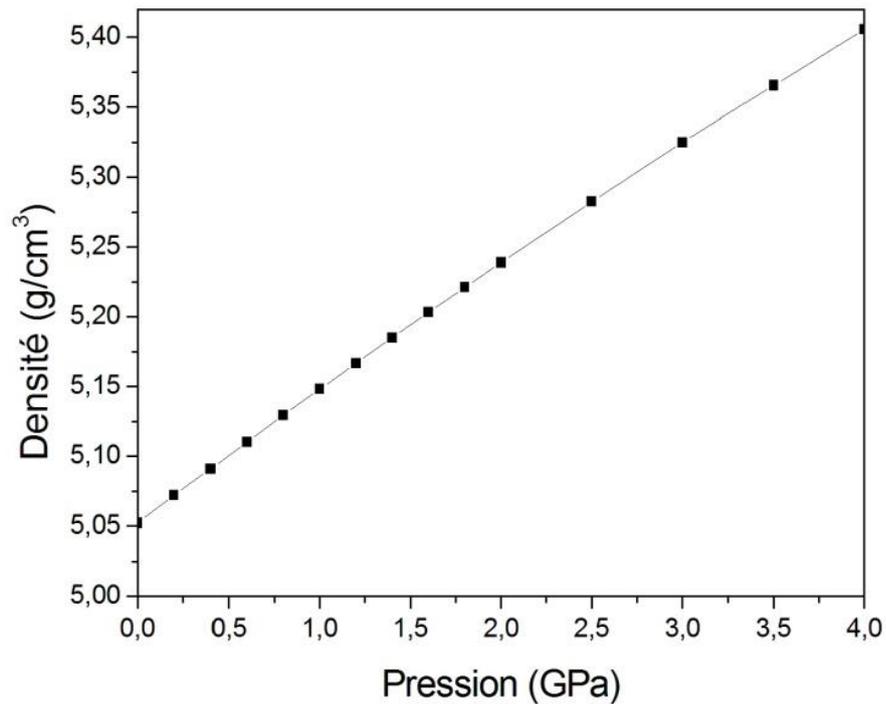
### III.2.2 Effet de la pression sur les propriétés structurales du MnTe

La réponse du composé semiconducteur MnTe en structure zinc blende à la pression externe appliquée a été estimée en explorant la dépendance de la constante de réseau normalisée ( $a/a_0$ ), de la longueur de liaison ( $d/d_0$ ) et du volume cellulaire unitaire ( $V/V_0$ ) à la pression hydrostatique appliquée. Nos résultats sont présentés sur la figure III.3. Le processus d'optimisation de la géométrie est effectué à diverses pressions. Notez que tous les paramètres structuraux normalisés diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la pression. Les valeurs de la constante de réseau ( $a$ ), la longueur de liaison ( $d$ ) et du volume ( $V$ ) commencent par les valeurs à pression nulle 6.21Å, 59.99 Å³ et 2.6908 Å, respectivement, et ils atteignent les valeurs  $a = 6.07$  Å,  $V = 56.07$  Å³ et  $d = 2.63$  Å, pour une pression de 4 GPa.



**Figure III.3 :** La constante de réseau normalisée ( $a/a_0$ ), la longueur de liaison ( $d/d_0$ ) et du volume cellulaire unitaire ( $V/V_0$ ) calculées en fonction de la pression hydrostatique appliquée pour le MnTe.

La variation de la densité cristalline en fonction du volume de la maille dans ce composé peut être estimé par la formule suivante :  $g(V) = 164.85/V$ . La variation de ce paramètre en fonction de la pression hydrostatique de ce composé est représentée sur la figure III.4, où il a été remarqué, que la densité cristalline prend une valeur d'environ  $5.05\text{g/cm}^3$  à pression nulle, de même elle atteint une valeur de  $5.40\text{ g/cm}^3$  à  $P = 4\text{ GPa}$ .



**Figure III.4 :** Variation de la densité cristalline en fonction de la pression hydrostatique du MnTe.

### III.2.3 Etude des propriétés structurales des composés MnS et MnSe à pression nulle

Afin de déterminer les paramètres structuraux à pression normale des composés semiconducteurs MnS et MnSe. Les résultats obtenus pour la constante de réseau ( $a_0$ ), le volume de cellule unitaire ( $V_0$ ), la longueur de liaison interatomique ( $d$ ), et la densité cristalline pour le MnS et MnSe en structure zinc-blende en utilisant la technique de minimisation BFGS, sont représentés dans le tableau III.2, qui contient également les résultats expérimentaux et théoriques disponibles rapportées dans la littérature afin de pouvoir les comparer avec nos résultats actuels.

**Tableau. III.2 :** Constante de réseau  $a_0$ , longueur de liaison interatomique ( $d$ ) et la densité cristalline pour le MnS et MnSe en comparaison avec des valeurs expérimentales et autres théoriques.

	MnS		MnSe	
	Nos calculs	Autres	Nos calculs	Autres
$a_0$ (Å)	5.68	5.60 [14] Exp 5.598 [15] Théo	5.9234	5.88 [16] Exp 5.806 [17] Théo
$d_0$ (Å)	2.46		2.56	
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	3.1408		4.2792	

En Général, les paramètres structuraux obtenus par nos calculs avec l'approximation GGA sont légèrement surestimés par rapport à celles de l'expérience. Nos résultats de la constante de réseau  $a_0$  pour les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe sont en excellent accord avec ceux de l'expérience [14,16] où les auteurs ont utilisés la diffraction des rayon-X dans les conditions normales pour la Ref [14] et la technique d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) pour la Ref [16]. Notez que les écarts entre nos constantes de réseaux  $a_0$  et paramètres expérimentaux rapportés dans les références [14,16] sont de l'ordre de 1.53 % pour MnS et 0.73% pour MnSe. En outre, nos résultats trouvés sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres calculs théoriques utilisant la méthode DFT par le code SIESTA pour MnS [15] et le code VASP pour MnSe [17] comme le montré sur le tableau III.2 avec un écart inférieure à 2 % pour les deux composés. On peut conclure que la constante de réseaux, la distance interatomique  $d_0$  et la densité cristalline augmentent quand en allant de MnS à MnSe. Cette augmentation s'explique généralement, par l'accroissement du nombre Z des deux éléments soufre ( $Z_S = 16$ ) et Le sélénium ( $Z_{Se} = 34$ ) et le rayon atomique quand on descend suivant la colonne VI du tableau périodique (88 pm pour S et 103pm pour Se) et ainsi par la décroissance de l'électronégativité des éléments en descendant de S à Se (2.58 pour S et 2.55 pour Se). Notez que l'augmentation de l'électronégativité augmente les forces électrostatiques entre les atomes, ce qui conduit à la diminution des distances interatomiques à l'équilibre.

### III.2.3.1 Équation d'état

Le volume unitaire cellulaire  $V_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ , obtenues par l'ajustement (fitting) des données  $E-V$  à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan que nous avons tracé sur les figures III.5 et III.6 pour MnS et MnSe, respectivement. Les valeurs obtenues par nos calculs avec quelques résultats trouvés dans le littérateur, sont données dans le tableau III.3.

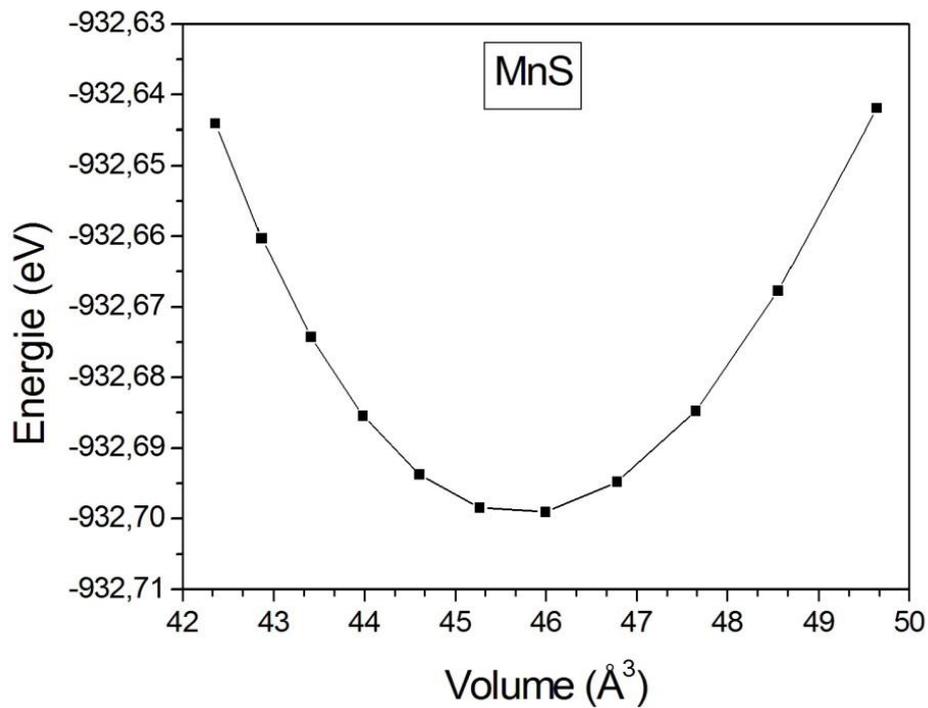


Figure III.5 : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume du MnS.

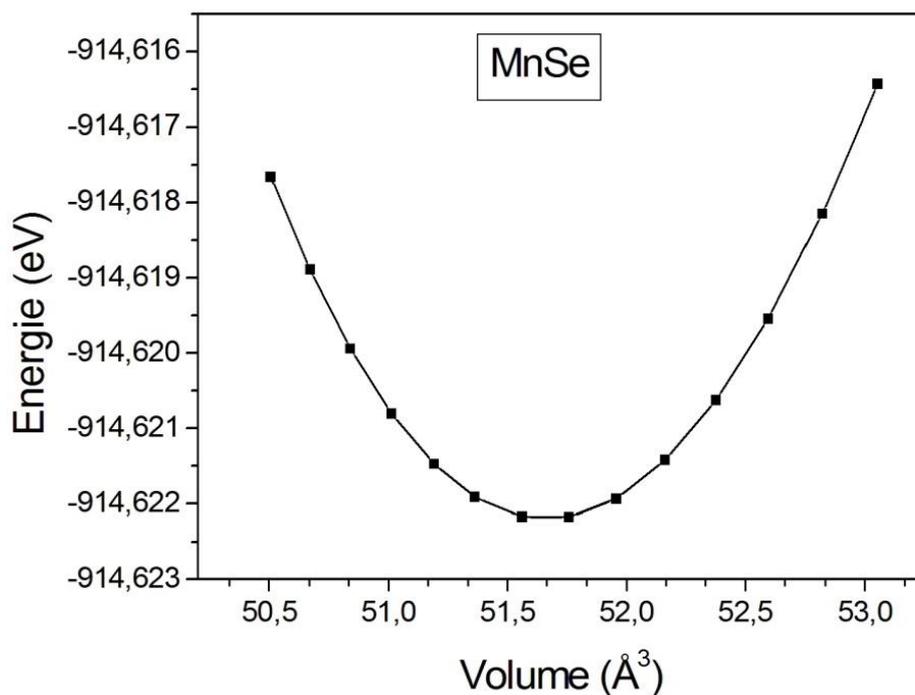


Figure III.6 : Evolution de l'énergie totale en fonction du volume du MnSe.

**Tableau III.3 :** Volume d'équilibre  $V_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée par rapport à la pression  $B'_0$  pour MnS et MnSe avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

	MnS		MnSe	
	Présent calcul	Autres	Présent calcul	Autres
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	45.9949	43.904 [14] Exp 43.8569 [15] Théo	51.9580	50.82 [16] Exp 48.92 [17] Théo
$B_0$ (GPa)	60.79	64.486 [15] Théo	49.7811	47.5 [17] Théo
$B'_0$	3.985	3.372 [15] Théo	5.62	3.73 [17] Théo

D'après les valeurs du tableau III.3, nous remarquons que nos résultats de volume unitaire  $V_0$  sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, avec un écart à celui de la Ref [14], qui est de l'ordre de 4.5 % pour le MnS, et de l'ordre de 2.17 % à celui de la Ref [16], pour le MnSe.

La mesure du module de compression nous a permis de connaître la rigidité du cristal, c'est-à-dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus le cristal est rigide.

Le module de compressibilité  $B_0$  obtenu pour le MnS est plus grand que celui de MnSe, en remarquant aussi que les deux modules sont généralement en accord raisonnable avec les valeurs théoriques disponibles, où l'écart enregistré est de 6% pour le MnS en comparant avec celui de la Ref [15], et de l'ordre de 4.2% pour le MnSe avec celui de la Ref [17].

La même conclusion est tirée pour la dérivée de module de compressibilité, et qui est aussi à son tour comparable aux valeurs théoriques dans les références [15,17] pour le MnS et MnSe, respectivement, citées dans le tableau. III.3.

D'après nos valeurs, Il est clair que la décroissance de la valeur du module de compressibilité est apparait dans le sens S vers Se, ce qui confirme que le module de compression est inversement proportionnel au volume ( $B \propto V^{-1}$ ).

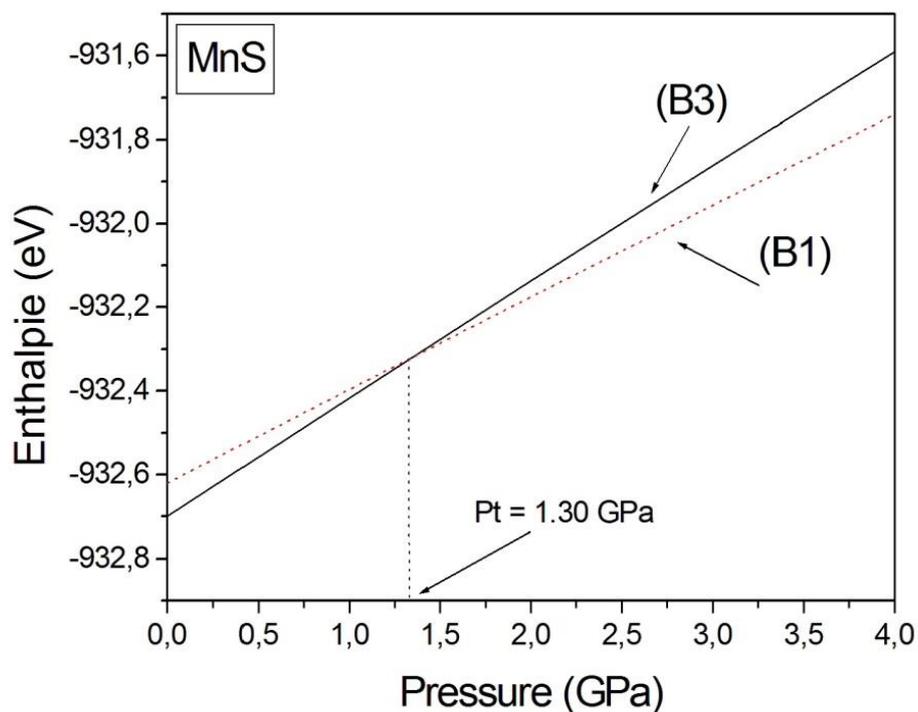
Notez que les petites différences remarquées entre nos valeurs calculées et les autres valeurs des différents auteurs cités précédemment, peut être expliquées par l'utilisation des différentes formes d'énergie d'échange et de corrélation, différentes formes de pseudopotentiel et aussi aux différents codes de calcul. On note qu'on a trouvé un manque de résultats concernant les paramètres étudiés pour nos composés, ce qui rend les résultats obtenus jusqu'à présent des prédictions.

### III.2.3.2 Pression de transition structurale

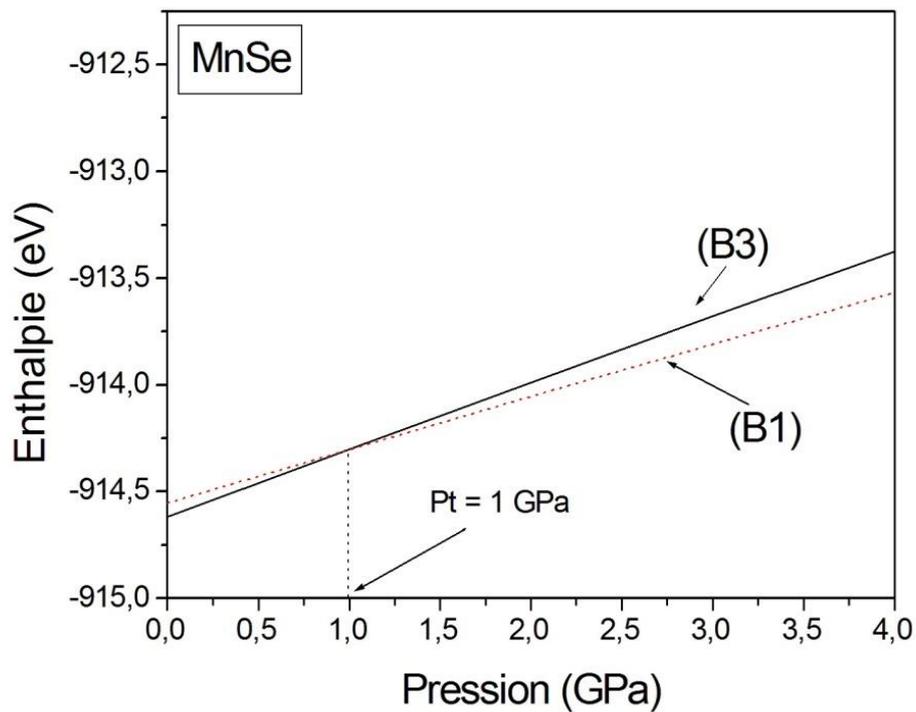
L'effet de la pression hydrostatique se manifeste directement sur le changement du volume par changement des distances interatomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres de la maille cristalline, et peut déclencher aussi l'apparition des nouvelles transitions de phases, Ces transitions s'accompagnent souvent par des modifications des paramètres d'équilibre et donc changement de la structure cristalline des matériaux et ses différentes propriétés physico-chimiques.

Afin de déterminer la pression de transition d'une phase à une autre, on a fait l'étude des deux phases, en utilisant les équations I.55 et I.56, en cherchant la pression où les enthalpies de deux phases sont égales et la phase la plus stable correspond à un minimum d'énergie. Autrement dit, une structure est plus stable si son enthalpie est la plus basse.

Les variations de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatiques des deux phases structurales de type zinc-blende ( $B_3$ ) et de type rock-salt NaCl ( $B_1$ ) pour le MnS et MnSe sont tracées dans les figures III.7, III.8, respectivement. Les deux figures montrent qu'à pression nulle jusqu'à pression de transition  $P_t$  les deux composés sont thermodynamiquement stables dans la phase  $B_3$ , et comme la pression augmente au-delà de la pression de transition  $P_t$ , ils deviennent stables dans la phase  $B_1$ . Notez que la pression de transition de la phase structurale de type zinc blende ( $B_3$ ) vers la phase structurale de type NaCl ( $B_1$ ) est de l'ordre de 1.3 GPa pour le MnS et environ à 1 GPa pour le MnSe.



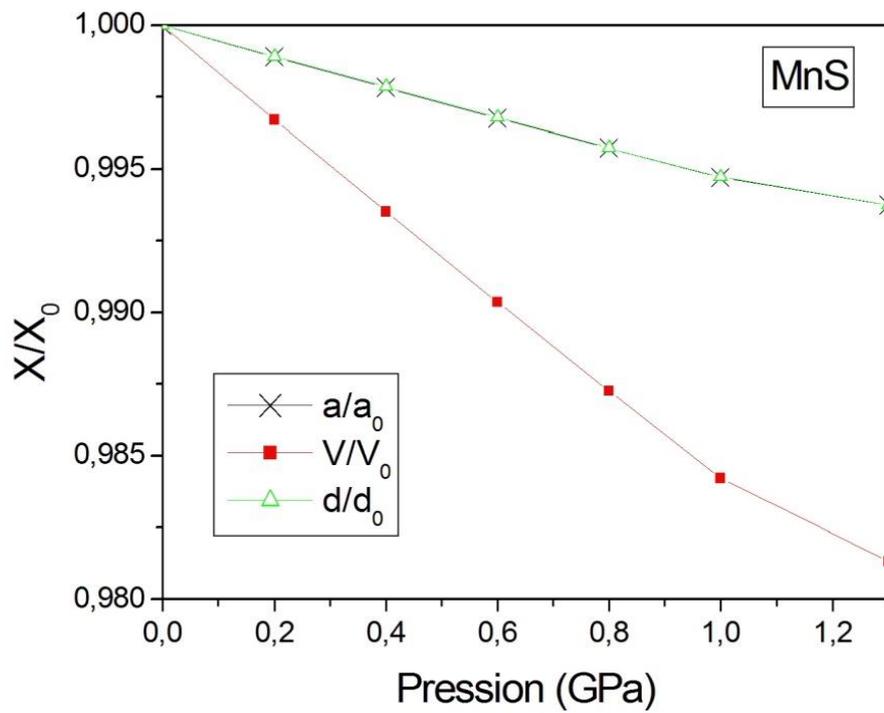
**Figure III.7 :** La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le MnS dans les deux phases  $B_3$  et  $B_1$ .



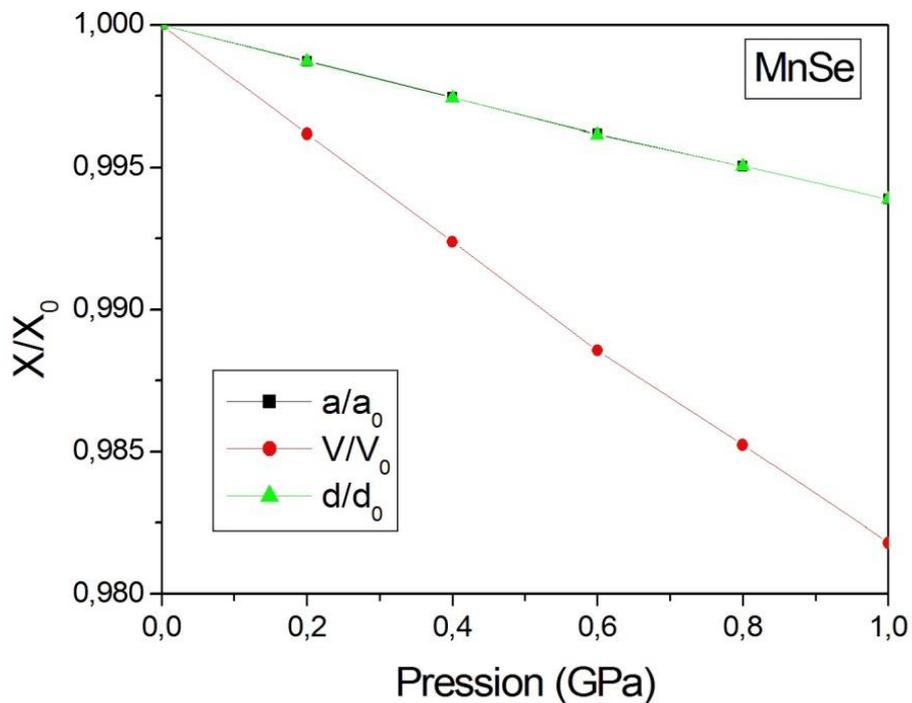
**Figure III.8 :** La variation de l'enthalpie en fonction de la pression hydrostatique pour le MnSe dans les deux phases B3 et B1.

### III.2.4 Effet de la pression sur les propriétés structurales des composés MnS et MnSe

L'effet de la pression hydrostatique appliquée sur les paramètres structuraux des deux composés semiconducteurs MnS et MnSe en phase zinc blende, a été estimée en explorant la dépendance de la constante de réseau normalisée ( $a/a_0$ ), de la longueur de liaison ( $d/d_0$ ) et du volume cellulaire unitaire ( $V/V_0$ ) à la pression hydrostatique appliquée de chaque composé. En effectuant le processus d'optimisation de la géométrie à diverses pressions. Nos résultats sont présentés sur les figures III.9 et III.10. Les deux composés, comme peut être remarqué, affichent un comportement similaire. Il apparaît que tous les paramètres structuraux normalisés diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la pression dans la plage considérée pour chaque composé semiconducteur.



**Figure III.9 :** La constante de réseau normalisée ( $a/a_0$ ), la longueur de liaison ( $d/d_0$ ) et du volume cellulaire unitaire ( $V/V_0$ ) calculées en fonction de la pression hydrostatique appliquée pour le MnS.



**Figure III.10 :** La constante de réseau normalisée ( $a/a_0$ ), la longueur de liaison ( $d/d_0$ ) et du volume cellulaire unitaire ( $V/V_0$ ) calculées en fonction de la pression hydrostatique appliquée pour le MnSe.

### III.3 Etude des propriétés mécaniques du MnX (X = Te, S et Se)

Les propriétés mécaniques des matériaux semiconducteurs sont très importantes pour la compréhension de beaucoup de leurs propriétés fondamentales. Plus précisément, les constantes élastiques décrivent la réponse à un stress macroscopique appliquée et de fournir des informations sur l'élasticité et la stabilité mécanique de matériaux. En fait, si le cristal possède des éléments de symétrie, ce qui est exactement le cas des cristaux cubiques, le nombre des constantes élastiques sont généralement réduites. Dans le cas présent, il n'y a que trois constantes de rigidité indépendantes, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . La constante élastique  $C_{11}$  représente la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, i.e. la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquer sur les plans (100) suivants les directions  $\langle 100 \rangle$ . La constante  $C_{44}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. Cependant la constante  $C_{12}$  n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique.

#### III.3.1 Etude des propriétés mécaniques du MnTe à pression nulle

##### III.3.1.1 Constantes élastiques $C_{ij}$ à pression nulle

Les constantes élastiques évaluées ( $C_{ij}$ ) pour le MnTe à pression nulle sont portées dans le tableau III.4. Les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature sont également présentés à titre de comparaison. On peut remarquer que le MnTe en structure zinc-blende est caractérisés par une valeur de  $C_{11}$  plus élevée que  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. La valeur élevée de la constante élastique  $C_{11}$  reflète la dureté de la liaison covalente Mn-Te qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001].

Notez que les valeurs expérimentales rapportées par Buschert et al. [18] utilisant la diffraction des rayons X à triple cristal sont beaucoup plus faibles que nos résultats et ceux mesurés par d'autres groupes [12, 13]. Ces valeurs semblent également être les plus petites par rapport à celles de tous les autres matériaux à structure de zinc-blende ou de diamant étudiés jusqu'à présent. Cependant, nos résultats semblent être en très bon accord avec ceux expérimentaux rapportés par Abramof et al. [13]. De plus, l'accord entre nos valeurs  $C_{11}$  et  $C_{44}$  calculées et les valeurs expérimentales rapportées par Djemia et al. [12] en utilisant à la fois la diffusion de la lumière Brillouin et Raman est raisonnable.

**Tableau. III.4 :** Constantes élastiques et valeur du module de cisaillement  $G$ , facteur d'anisotropie de Zener  $A_z$  du MnTe en structure zinc-blende à  $P = 0$  GPa en comparaison avec les autres valeurs expérimentales (Exp). <sup>a</sup> : la diffusion de la lumière Brillouin, <sup>b</sup> : la diffusion de la lumière Raman.

	Présent calcul	Valeurs expérimentales
$C_{11}$	59.98	$50 \pm 1$ [12] (Exp) <sup>a</sup> ; $52 \pm 4$ [12] (Exp) <sup>b</sup> $60$ [13] (Exp); $22.2 \pm 1$ [18] (Exp)
$C_{12}$	46.07	$31 \pm 1$ [12] (Exp) <sup>a</sup> ; $49$ [13] (Exp) $11.6 \pm 1$ [18] (Exp)
$C_{44}$	16.91	$14.7 \pm 0.3$ [12] (Exp) <sup>a</sup>
$G$	6.955	$9.50$ [12] (Exp) <sup>a</sup> ; $5.3$ [18] (Exp) $5.50$ [13] (Exp)
$A_z$	2.43	$2.43$ [12] (Exp) <sup>a</sup>

D'après La valeur du module de compressibilité  $B$  (50.71 GPa) à pression nulle reportée dans le tableau III.1, on peut dire qu'elle est plus élevée que celle du module de cisaillement  $G$  ( $G = 6.955$  GPa) portée dans le tableau III.4, ce qui indique que le composé semiconducteur MnTe en structure zinc-blende est plus résistifs à la compression (changement de volume) qu'au cisaillement (changement de forme).

En général on peut dire que nos résultats trouvés pour les constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , le module de cisaillement  $G$  et  $B$  à pression nulle sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement.

### III.3.1.2 Ductilité / Fragilité à pression nulle

La ductilité et la fragilité des matériaux semiconducteurs sont deux propriétés mécaniques importantes qui sont déterminées directement à partir des constantes élastiques [9]. Une relation empirique entre les propriétés plastiques et les modules élastiques des matériaux semiconducteurs a rapporté par Pugh [19]. Pour étudier le comportement mécanique des semiconducteurs, on distingue deux paramètres thermodynamiques qui sont le module de cisaillement moyenné de Voigt dénommé  $G$  et le module de compressibilité  $B$ .  $G$  représente la résistance à la déformation plastique du matériau, alors que  $B$  représente la résistance à la fracture. Ainsi, si le rapport  $B/G$  est supérieur à 1.75, le matériau se comporte de manière ductile ; au contraire, lorsque  $B/G$  est inférieur à 1.75, le matériau se comporte de manière fragile. Dans notre cas,  $B/G$  est supérieur à 1.75 ce qui indique que le matériau d'intérêt se comporte de manière ductile.

### III.3.1.3 Anisotropie élastique à pression nulle

Pour déterminer l'anisotropie du MnTe en structure zinc-blende à pression nulle, on a calculé le facteur d'anisotropie de Zener,  $A_z$ , exprimé en fonction des constantes élastiques  $C_{ij}$ , ce coefficient a obtenu en appliquant la formule (I.49.b). La valeur trouvée par notre calcul de  $A_z$  est la même que celle trouvée dans la Réf [12] en utilisant la diffusion de la lumière Brillouin, ce qui confirme la crédibilité de nos calculs. Les valeurs mesurées sont portés dans le tableau III.4. Nous avons trouvé que  $A_z \neq 1$ , donc, on peut déduire qu'il est élastiquement anisotropes et parce que,  $A_z > 1$ , cela indique qu'il est plus rigide suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$ .

### III.3.1.4 Stabilité mécanique à pression nulle

La condition de stabilité mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques  $C_{ij}$ . Pour déterminer La stabilité mécanique d'un système cubique, il suffit d'obtenir les trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obéissent aux conditions de Born citées dans le chapitre I et données par les équations I.57 :

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

et le module de compression  $B$  doit satisfaire le critère :

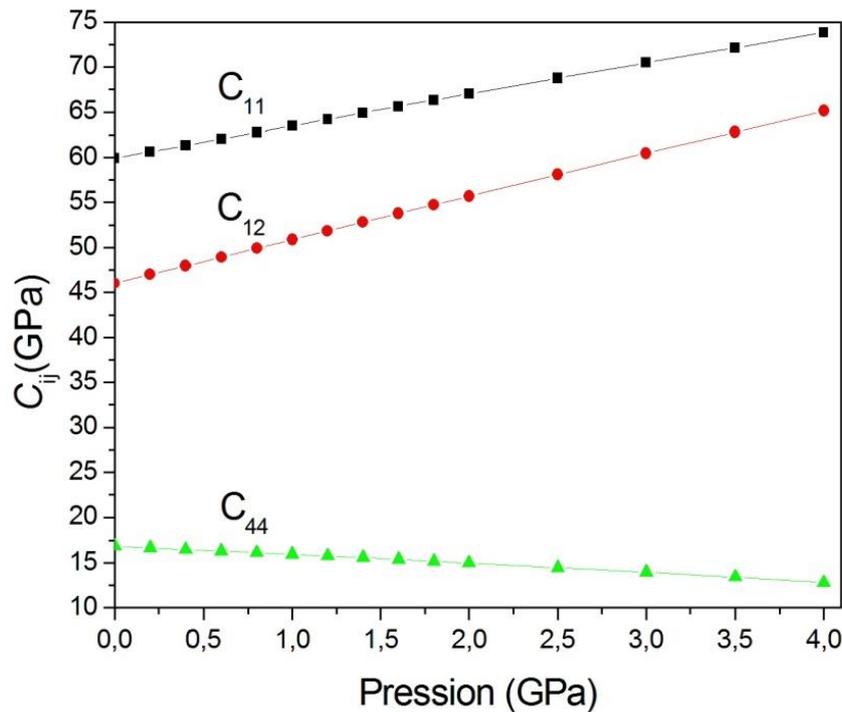
$$C_{12} < B < C_{11}. \quad (III.1)$$

Il est clair que les valeurs obtenues pour les  $C_{ij}$  et le module de compressibilité  $B$  du composé semiconducteur MnTe, obéissent à ces conditions, indiquant la stabilité mécanique de la structure zinc-blende cubique pour le MnTe à pression nulle.

## III.3.2 Effet de la pression sur les propriétés mécaniques du MnTe

### III.3.2.1 Effet de la pression sur les constantes élastiques $C_{ij}$

La variation des constantes élastiques indépendantes ( $C_{ij}$ ) en fonction de la pression hydrostatique du composé semiconducteur MnTe est affichée sur la figure III.11. Notez qu'en augmentant la pression à 4 GPa,  $C_{11}$  et  $C_{12}$  augmentent de façon monotone, présentant un comportement presque linéaire. Cependant,  $C_{44}$  semble diminuer avec l'augmentation de la pression. Le comportement est monotone et semble être également linéaire. Ainsi, les coefficients de pression linéaires de  $C_{ij}$  sont calculés à partir d'un ajustement linéaire de  $C_{ij}$  par rapport à la pression. Nos résultats ont montré que les dérivés de pression de  $C_{ij}$ , c'est-à-dire  $dC_{11}/dP$ ,  $dC_{12}/dP$  et  $dC_{44}/dP$ , sont respectivement de 3,49, 4,79 et -0,99. En conséquence, on peut remarquer que  $C_{44}$  est moins sensible à la pression que  $C_{11}$  et  $C_{12}$ .



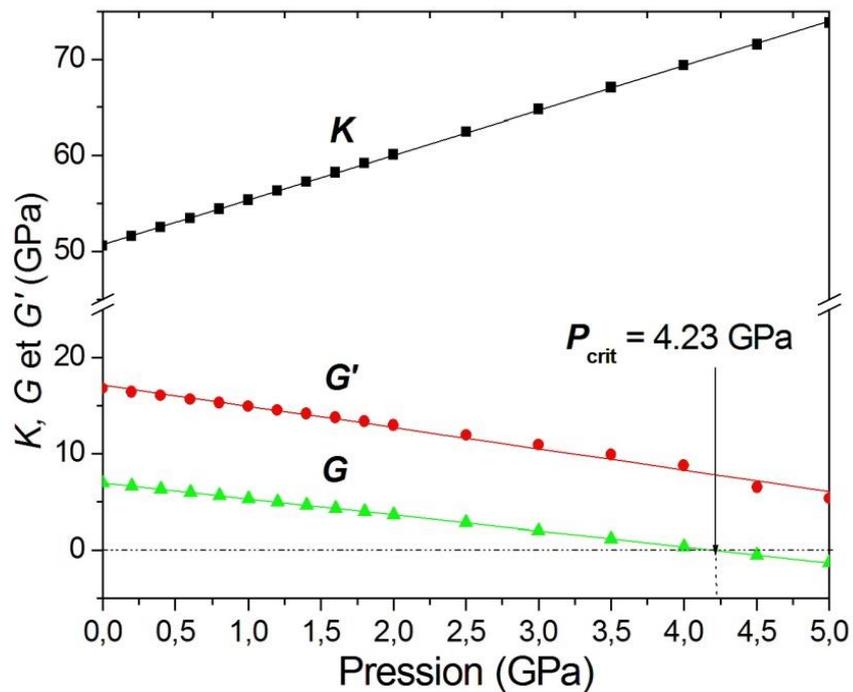
**Figure III.11** : La variation des constantes élastiques indépendantes ( $C_{ij}$ ) en fonction de la pression hydrostatique du MnTe.

### III.3.2.2 Effet de la pression sur la stabilité mécanique

La stabilité mécanique de la structure cubique sous l'effet de la pression pour un tel système nécessite que ses trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Afin de vérifier la stabilité mécanique du matériau considéré, nous avons utilisé les critères de stabilité élastique généralisée comme indiqué dans le chapitre I par les équations (I.58.a), (I.58.b) et (I.58.c).

D'après nos résultats concernant  $C_{ij}$ , tous les critères de stabilité sont vérifiés pour des pressions comprises entre 0 et 4 GPa, ce qui suggère que la MnTe en phase zinc-blende est mécaniquement stable dans la plage de pression étudiée.

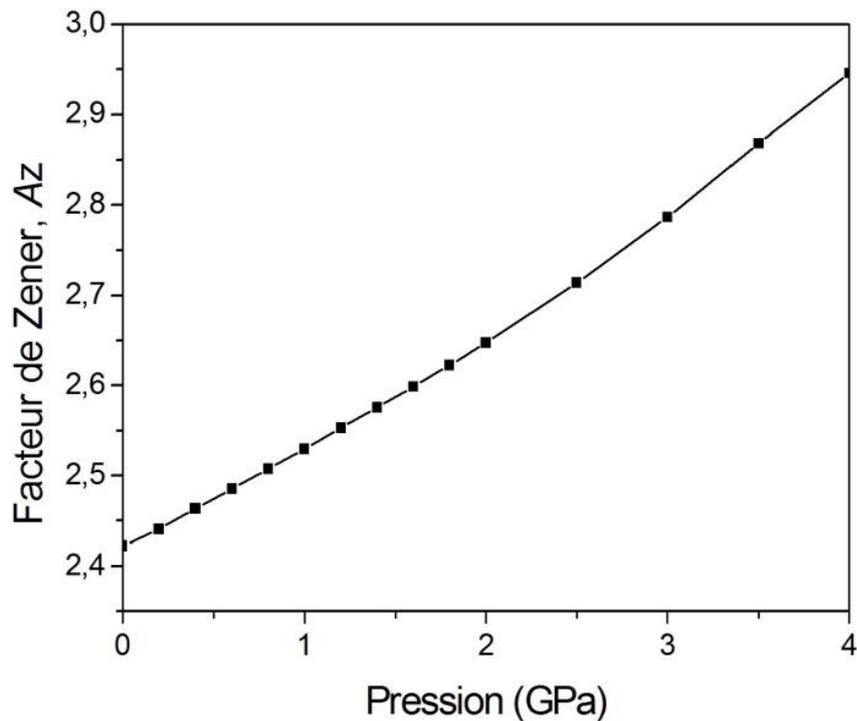
Sur la figure III.12, nous montrons l'évolution des critères de stabilité élastique généralisés en fonction de la pression appliquée. Notez que lorsque la pression augmente,  $K$  augmente également. Ce n'est pas le cas de  $G$  et  $G'$  qui diminuent de façon monotone en augmentant la pression. Il est à noter que  $G$  devient négatif à partir de la pression  $P = 4.23$  GPa, ce qui donne des informations sur l'instabilité mécanique, cette dernière peut être associée par une transition de phase.



**Figure III.12 :** Variation des critères de stabilité en fonction de la pression hydrostatique du MnTe.

### III.3.2.3 Effet de la pression sur l'anisotropie élastique

Pour étudier l'effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie élastique du MnTe, nous avons calculé la variation du coefficient d'anisotropie de Zener  $A_Z$  en fonction de la pression. Le comportement de  $A_Z$  sous pression pour le MnTe est illustré sur la figure III.13. Cette figure montre que le facteur d'anisotropie pour le MnTe à la pression nulle est supérieur à 1. L'augmentation de la pression provoque la croissance de la valeur du coefficient  $A_Z$ , et devient plus loin de 1. Cela suggère que le degré d'anisotropie augmente en fonction de la pression dans la gamme de la pression considérée (de 0 à 4 GPa), et qui reste toujours supérieur à 1, indiquant que le composé MnTe est plus dur dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .



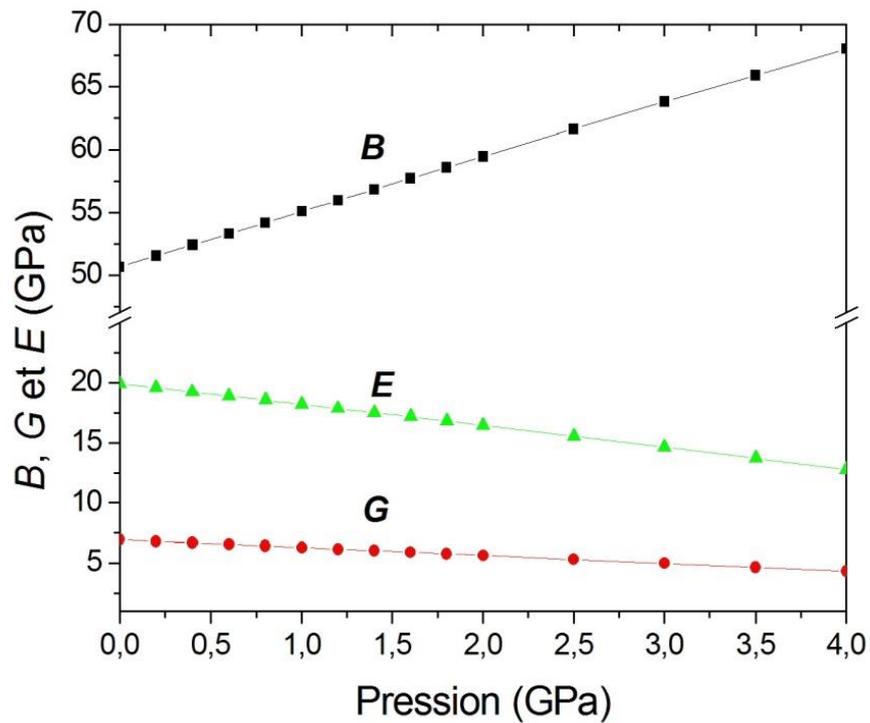
**Figure III.13 :** Variation du facteur d'anisotropie élastique de Zener  $A_z$  avec la pression du MnTe.

#### III.3.2.4 Effet de la pression sur les modules d'élasticité $B$ , $G$ et $E$

Pour caractériser le comportement élastique du composé semiconducteur MnTe en phase zinc-blende dans l'état polycristallin sous l'effet de la pression, nous calculons la variation des modules d'élasticité  $B$ ,  $G$  et  $E$  en fonction de pression hydrostatique

Sur la figure III.14, nous illustrons la variation des modules  $B$ ,  $G$  et  $E$  en fonction de la pression. Pour des pressions allant jusqu'à 4 GPa, le module de compressibilité  $B$  croit linéairement en fonction de la pression, où il commence par une valeur de 50.64 GPa à  $P = 0$ , et il atteint une valeur de 68.02 GPa pour une pression de 4 GPa, par contre, on remarque que le  $G$  diminue légèrement en fonction de la pression, il commence par une valeur de 11.79 GPa à  $P = 0$ , et il atteint une valeur de 8.30 GPa pour une pression de 4 GPa. On note que la variation de module de Young  $E$  est plus rapide que la variation de  $G$ , la valeur de  $E$  à pression nulle est de 19.92 GPa et diminué de façon monotone en augmentant la pression et devient 12.75 GPa à pression  $P = 4$  GPa.

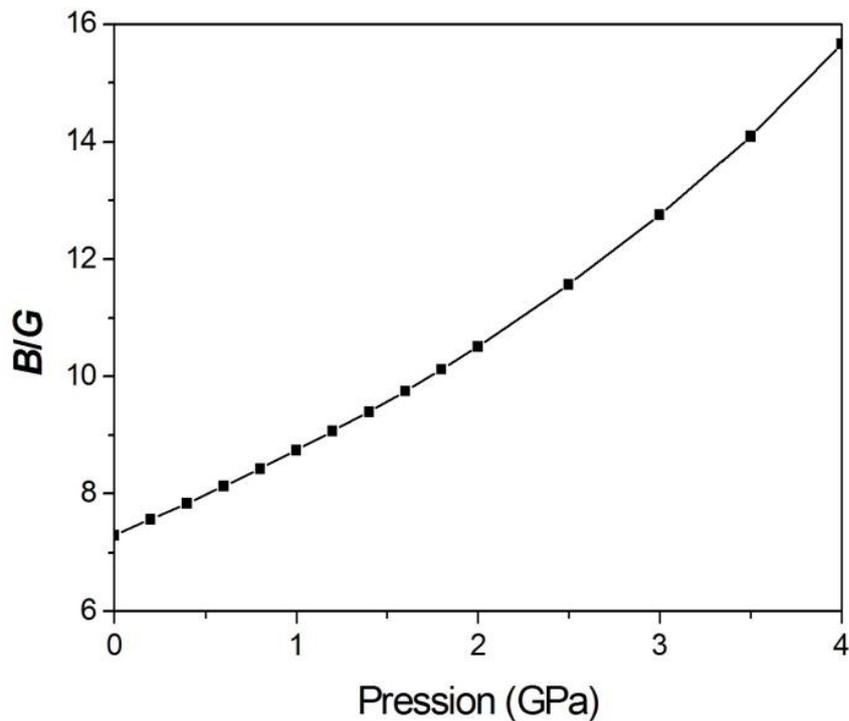
Dans la gamme de pression considérée, on note que  $B > G > E$ , ce qui signifie que notre composé semiconducteur MnTe en structure zinc-blende, est plus résistif au déformation de compression qu'au la déformation de cisaillement suivant la direction principale [100], par contre il est caractérisé par une faible rigidité de la liaison Mn-Te qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001] de la maille cristalline du composé semiconducteur MnTe.



**Figure III.14 :** La variation des modules  $B$ ,  $G$  et  $E$  en fonction de la pression du MnTe.

### III.3.2.5 Effet de la pression sur la ductilité /fragilité

L'évolution du rapport de Pugh  $B/G$  [19] en fonction de la croissance de la pression hydrostatique pour le MnTe est présentée sur la figure III.15. On constate une augmentation quasilineaire de  $B/G$  avec la pression. Les valeurs de  $B/G$  restent supérieures à la valeur limite de Pugh ( $B/G = 1.75$ ) qui distingue entre les matériaux fragiles et les matériaux ductiles, donc le MnTe est ductile dans la plage de pression considérée (0 - 4GPa). Cela est dû au fait que le module de cisaillement  $G$  est faible dans cette plage de pression.

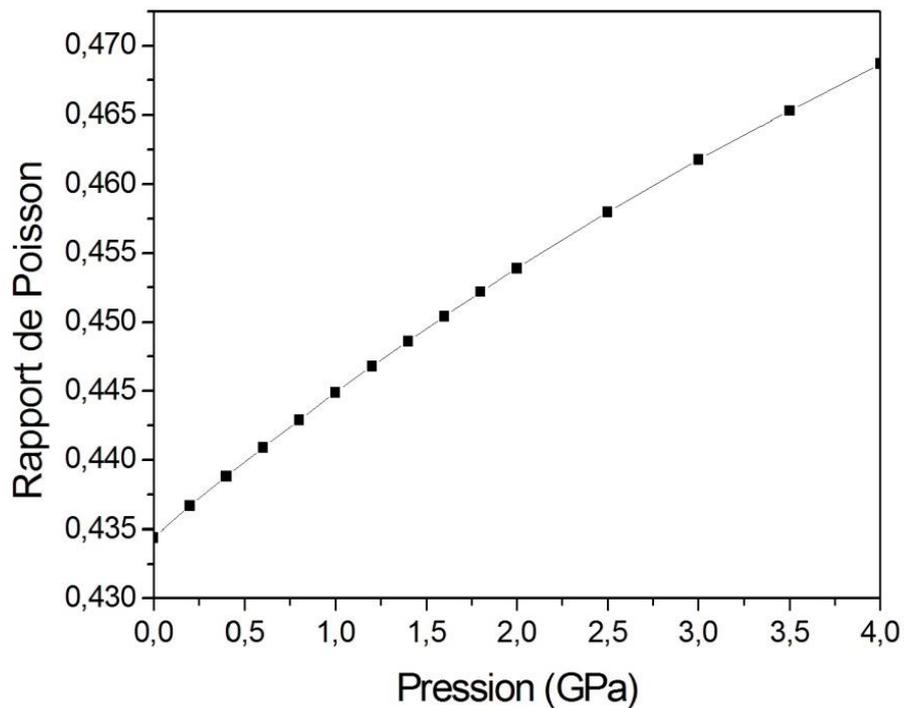


**Figure III.15** : La variation du rapport  $B/G$  en fonction de la pression du MnTe.

### III.3.2.6 Effet de la pression sur le coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson  $\mu$ , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5, qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas.

La figure III.16 montre la variation du coefficient de Poisson en fonction de la pression pour le composé semiconducteur MnTe. On note que lorsque la pression augmente, le coefficient de Poisson  $\mu$  augmente également avec une faible pente, il prend une valeur de 0.4344 à  $P = 0$  GPa et atteint une valeur de 0.4687 à  $P = 4$  GPa. Ce premier résultat du coefficient de poisson confirme qu'effectivement le composé MnTe en phase zinc-blende est n'est pas parfaitement incompressible, en accord avec les valeurs du facteur d'anisotropie  $A_z$ . En outre, on peut déduire que l'augmentation de la pression peut modifier les liaisons chimiques de notre composé MnTe qui ne sont pas purement covalente.

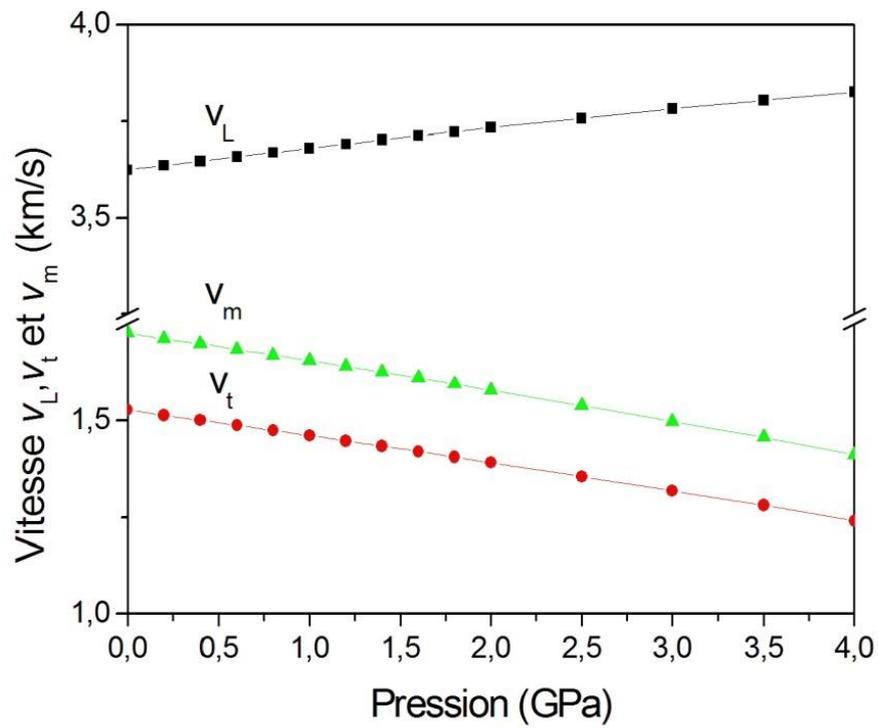


**Figure III.16 :** Variation du coefficient de Poisson en fonction de la pression du MnTe.

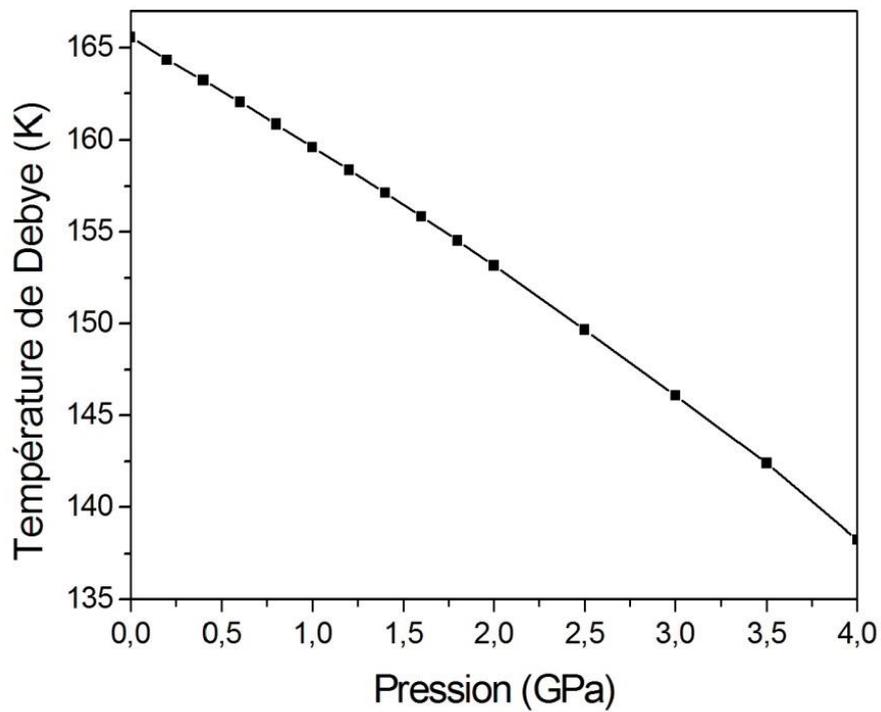
### III.3.2.7 Effet de la pression sur les vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye

La figure III.17 montre la variation des vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinale  $v_L$ , transversale  $v_T$ , moyenne  $v_m$  et la température de Debye en fonction de la pression du MnTe. On constate d'après cette figure que les valeurs de la vitesse longitudinale  $v_L$  augmentent avec l'augmentation de la pression, et au contraire, les valeurs des vitesses transversale  $v_t$ , et moyenne  $v_m$  diminuent avec l'augmentation de la pression hydrostatique.

La variation de la température de Debye est illustrée sur la figure III.18. On remarque qu'elle décroît avec la l'augmentation de la pression hydrostatique appliquée, où elle prend une valeur de 166 K à une pression  $P = 0$  GPa, puis commence à chuter, et elle atteint une valeur de 138 K à une pression de  $P = 4$  GPa.



**Figure III.17 :** Variations des vitesses de propagation des ondes élastiques  $v_L$ ,  $v_t$ , et  $v_m$  en fonction de la pression du MnTe.



**Figure III.18 :** Variation de la température de Debye en fonction de la pression du MnTe.

### III.3.3 Etude des propriétés mécaniques des composés MnS et MnSe à pression nulle

Les propriétés élastiques des cristaux peuvent fournir des informations précieuses sur leurs propriétés mécaniques, dynamiques et chimiques. Afin d'explorer le comportement mécanique des deux composés semiconducteurs MnS et MnSe, nous déterminons tout d'abord leurs constantes élastiques à l'équilibre.

#### III.3.3.1 Constantes élastiques $C_{ij}$ à pression nulle

Les valeurs obtenues des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , du module de cisaillement  $G$  et le facteur d'anisotropie  $A_z$  des MnS et MnSe à une pression nulle sont portés dans le tableau. III.5.

**Tableau III.5 :** Constantes élastiques, module de cisaillement  $G$  et facteur d'anisotropie de Zener  $A_z$  de MnS et MnSe en structure zinc-blende à pression nulle.

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$G$ (GPa)	$A_z$
MnS	73.88	54.25	30.65	9.81	3.12
MnSe	60.60	46.65	15.85	6.97	2.27

D'après les valeurs obtenus des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , on remarque que la constante élastique  $C_{11}$  décrivant la résistance à la compressibilité uniaxiale pour les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe est plus élevée que les deux autres constantes  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , ce qui nous indique que les deux composés étudiés MnS et MnSe en phase zinc-blende sont plus résistifs à la compression (ou la traction) uniaxiale qu'aux déformations de cisaillement. Comme nous avons indiqué dans le cas du composé MnTe, la constante élastique  $C_{11}$  reflète la dureté de la liaison covalente entre les éléments constituant les composés étudiés qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001], et d'après les valeurs obtenues, on remarque que la valeur de  $C_{11}$  décroît de MnS à MnSe, ce qui conduit à une décroissance de la dureté de liaison covalente lorsqu'on passe de MnS à MnSe qui trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001]. Cette décroissance est due à la décroissance de degré de covalence de la liaison de Mn-S à Mn-Se dans la même tendance résultant de l'augmentation de la longueur de cette liaison de MnS à MnSe. On note ici l'absence de toutes données expérimentales concernant les constantes élastiques.

En outre, les valeurs calculées des modules de cisaillement  $G$  sont inférieurs par rapport à celles des constantes de cisaillement  $C_{44}$  pour les deux composés étudiés. Ce résultat confirme qu'effectivement les deux composés MnS et MnSe, sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement, ce qui est en accord avec les valeurs du module de cisaillement  $G$  qui sont trouvés inférieures à celles

de modules de compressibilité  $B$  présentés dans le tableau III.3. pour les deux composés MnS et MnSe.

### III.3.3.2 Ductilité / Fragilité à pression nulle

Par le calcul des rapports  $B/G$ , nos résultats (6.19 pour le MnS et 7.14 pour MnSe) montrent qu'ils sont supérieurs à la valeur limite ( $B/G = 1.75$ ) proposée par Pugh [19] qui sépare entre les matériaux ductiles et les matériaux fragiles, donc Les deux composés MnS et MnSe sont classés comme des matériaux ductiles. Notez que ce rapport augmente avec la décroissance de l'énergie d'ionisation en allant de S à Se.

### III.3.3.3 Stabilité mécanique à pression nulle

L'application des équations (I.57), pour nos composés, nous permet de déterminer les critères généralisés de stabilité de Born. D'après les résultats présentés sur le tableau III.5, Il est claire que les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  obtenues à pression nulle pour les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe dans leurs structure cubique zinc-blende, sont tous positives, donc il s'est avéré que la condition de stabilité mécanique proposées par Born pour une structure cubique zinc-blende est vérifiée, indiquant la stabilité mécanique de la structure zinc-blende cubique pour les deux composé MnS et MnSe à l'équilibre.

### III.3.3.4 Anisotropie élastique à pression nulle

On peut calculer facilement le facteur d'anisotropie  $A_z$ , à l'aide de l'équation (I.49.b) en utilisant les trois constantes élastiques calculés pour chaque composé, les valeur calculés pour le facteurs d'anisotropie  $A_z$  pour le MnS et MnSe sont portés dans le tableau III.5.

Notez que le  $A_z$  est différent de l'unité pour les deux composés indiquant par conséquent qu'ils sont élastiquement anisotropes en cisaillement.  $A_z > 1$ , indiquant ainsi que les deux composés MnS et MnSe sont plus rigide le long des diagonales  $\langle 111 \rangle$ . Les résultats de nos calculs pour  $A_z$  montrent que l'anisotropie élastique en cisaillement diminuée lorsqu'on passe de MnS à MnSe.

### III.3.3.5 Vitesses d'ondes élastiques à pression nulle

Afin de déterminer les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales dans les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe, on utilise les expressions des vitesses d'ondes élastiques pour les cristaux cubiques suivant les directions de propagation [100], [110] et [111] mentionnées sur le tableau I.1 (chapitre I). Les résultats obtenus dans ce calcul sont portés dans le tableau III.6.

D'après les résultats du tableau III.6, on remarque que, les vitesses de propagation des ondes longitudinales dans les trois directions de propagation [100], [110], [111] sont plus grande que les vitesses de propagation des ondes transversales pour les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe. En revanche, on peut observer la décroissance des vitesses d'ondes acoustiques dans la même tendance de décroissance des constantes élastiques lorsqu'on passe de MnS à MnSe, ce qui indique que la vitesse de propagation des ondes acoustiques soient longitudinales ou bien transversales sont plus rapide en MnS que le MnSe. Notez que ces résultats pour les deux composés MnS et MnSe en structure zinc-blende, montrent que les ondes élastiques longitudinales (L) (appelées ondes de compression) se propagent plus vite suivant les principales directions [111], et elles sont relativement lentes suivant les directions [100], [010] et [001] (les directions considérés moins compressibles). Ce résultat confirme qu'effectivement les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe sont plus rigide le long des diagonales  $\langle 111 \rangle$ , en bon accord avec les valeurs calculés de facteur d'anisotropie  $A_z$  pour le MnS et MnSe. Ainsi que, les ondes acoustiques transversales (T) (appelées aussi les ondes élastiques de cisaillement) sont plus rapides suivant les directions [100] (avec plan de polarisation  $\perp$  au (100)) et directions [110] (avec un plan de polarisation suivant [001] (T1)), et elles sont relativement lentes suivant la direction [110] (polarisation  $[1\bar{1}0]$  (T2)) pour les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe.

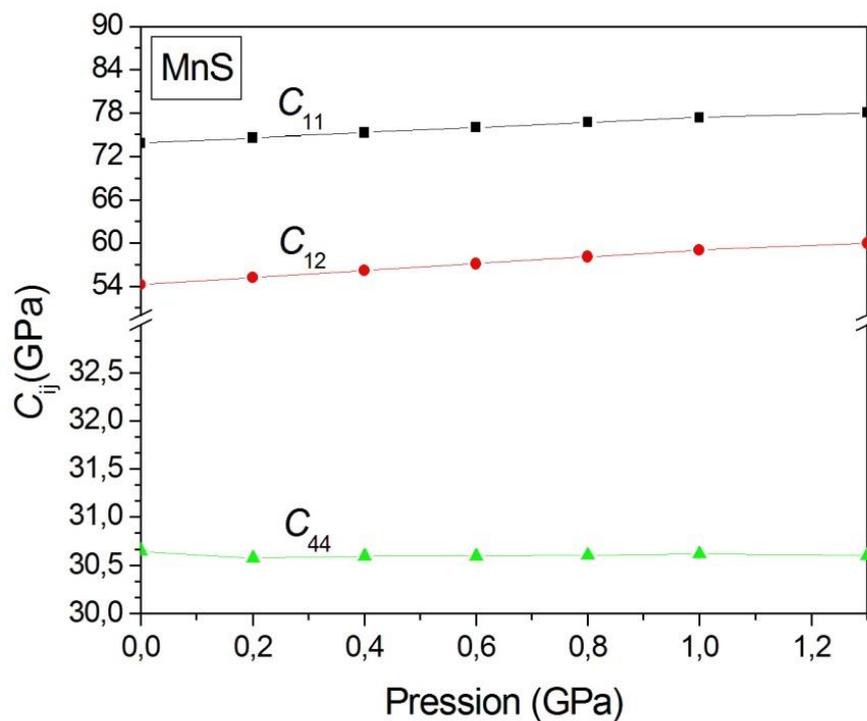
**Tableau III.6 :** Vitesses de propagation des ondes élastiques suivant les directions de propagation [100], [110] et [111] des composés MnS et MnSe en structure zinc-blende à pression nulle.

Direction de Propagation	Plan de polarisation	Vitesse (m/s)	
		MnS	MnSe
[100]	[100] (L)	4850.02	3763.18
	$\perp$ au [100] (T)	3123.89	1924.57
[110]	[100] (L)	5491.48	4029.41
	[001] (T1)	3123.89	1924.57
	$[1\bar{1}0]$ (T2)	1767.77	1276.45
[111]	[111] (L)	5689.25	4114.33
	$\perp$ au (111) (T)	2310.03	1523.44

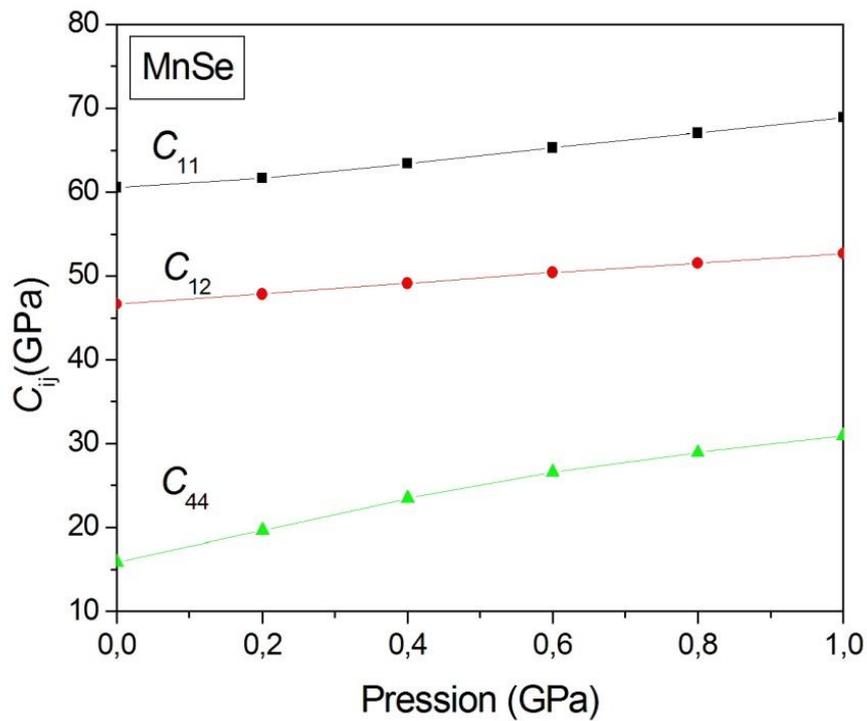
### III.3.4 Effet de la pression sur les propriétés mécaniques des composés MnS et MnSe

#### III.3.4.1 Effet de la pression sur les constantes élastiques $C_{ij}$

Les figures III.19 et III.20 illustrent les variations des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  en fonction de la pression dans leurs structures zinc-blende, étant donné que la plage de pression pour le MnS est [0 à 1.3 GPa] et [0 à 1GPa] pour le MnSe. On constate que les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe présentent presque un comportement identique pour les deux constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , qui croient de façon monotone avec l'augmentation de la pression. Cependant, Il a été trouvé que la valeur de la constante élastique  $C_{44}$  pour les différentes valeurs de pression, est presque constante pour le MnS, et affiche une légère croissance avec la pression dans le cas du MnSe.



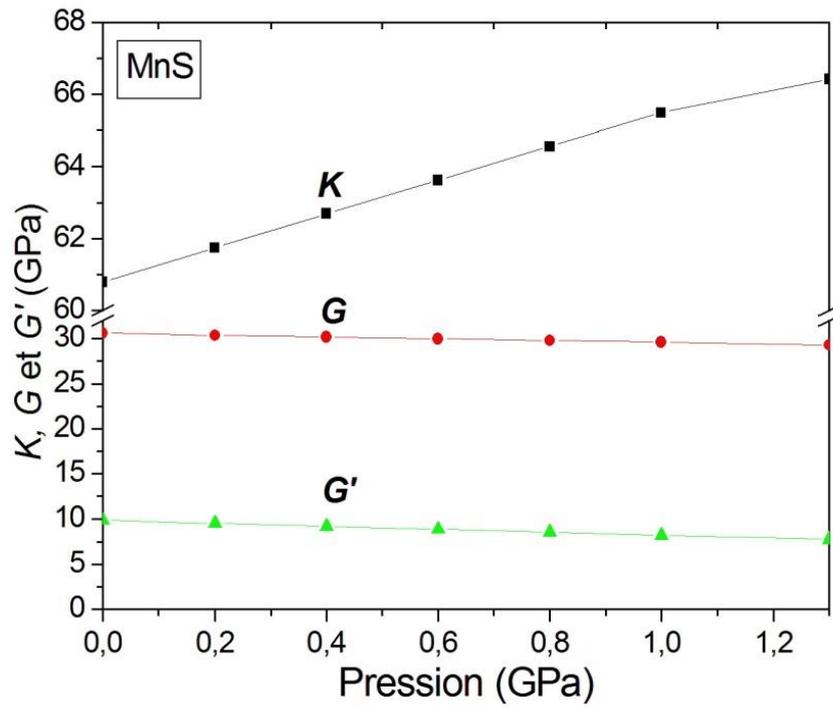
**Figure III.19 :** Variation des constantes élastiques indépendantes ( $C_{ij}$ ) en fonction de la pression hydrostatique du MnS.



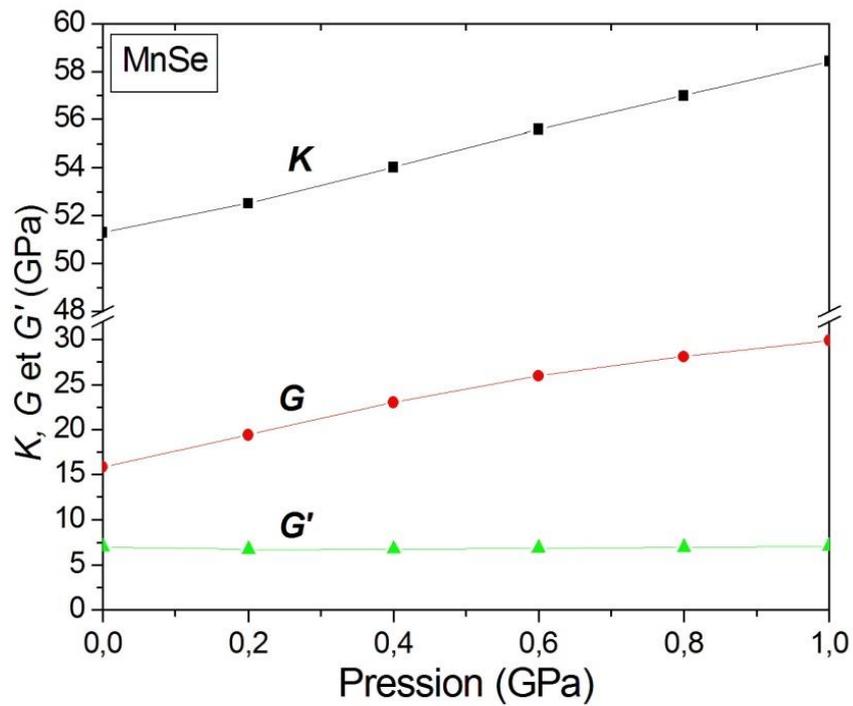
**Figure III.20 :** Variation des constantes élastiques indépendantes ( $C_{ij}$ ) en fonction de la pression hydrostatique du MnSe

### III.3.4.2 Effet de la pression sur la stabilité mécanique

L'application des formules des équations (I.58.a), (I.58.b) et (I.58.c) données dans le chapitre (I) pour les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe dans leurs phase zinc-blende, nous permet de déterminer les critères généralisés de stabilité de Born. Nous avons tracés ensuite sur les figures III.21 et III.22, respectivement, les courbes des trois critères de stabilité généralisés en fonction de la pression hydrostatique pour le MnS et MnSe, respectivement. D'après ces courbes, on constate que les trois critères de stabilité mécaniques  $K$ ,  $G$  et  $G'$  sont positivement définie dans les plages de pression considérées, donc les trois conditions sont vérifiées. En conséquence, les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe sont stables mécaniquement dans leurs phase zinc-blende. Notez qu'il est possible qu'à des pressions plus élevées, le critère de stabilité traduit par  $G'$ , qui diminue de façon remarquable et peut devenir négatif, indique une possibilité d'instabilité mécanique pour ces deux composés à haute pression.



**Figure III.21 :** Variation des critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour le MnS en structure zinc-blende.

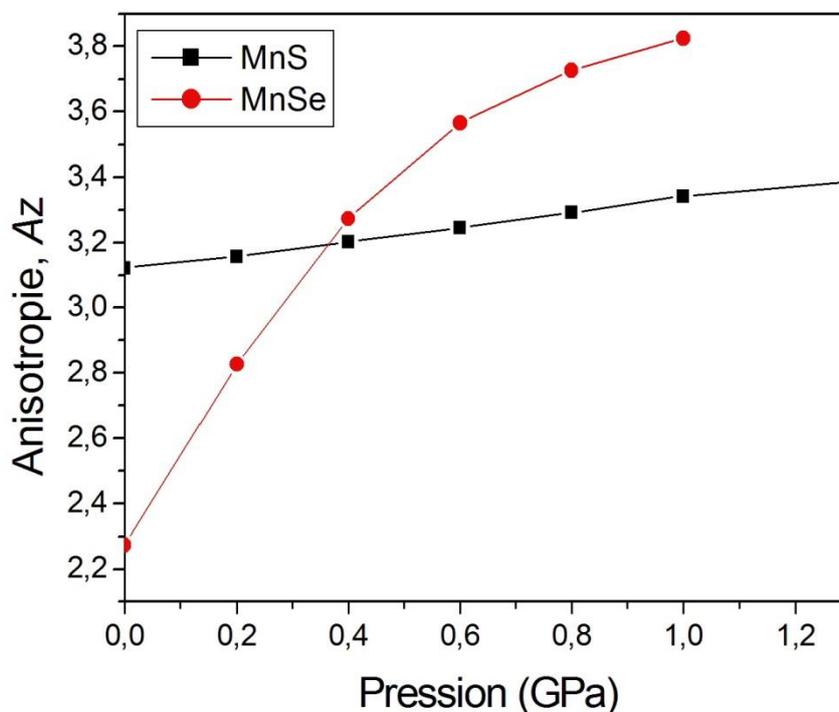


**Figure III.22 :** Variation des critères de stabilité mécanique en fonction de la pression pour le MnSe en structure zinc-blende.

### III.3.4.3 Effet de la pression hydrostatique sur l'anisotropie

Nous avons calculé la variation du coefficient d'anisotropie de Zener  $A_Z$  en fonction de la pression. Les comportements de  $A_Z$  sous pression pour les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe dans leurs plages de pression considérées sont illustrés sur les figure III.23.

D'après cette figure, on constate que Les deux composés présentent un comportement relativement identique pour  $A_Z$ . Le facteur d'anisotropie  $A_Z$  pour le MnS et MnSe croit et s'écart plus loin de l'unité avec l'augmentation de la pression. Cela suggère que le degré d'anisotropie augmente en fonction de la pression, et qui reste toujours supérieur à l'unité, indiquant que les deux cristaux MnS et MnSe sont plus rigide le long des diagonales  $\langle 111 \rangle$  dans leurs plages de pression considérées. Notez que la variation du degré d'anisotropie pour le MnSe est plus importante que celui du MnS.



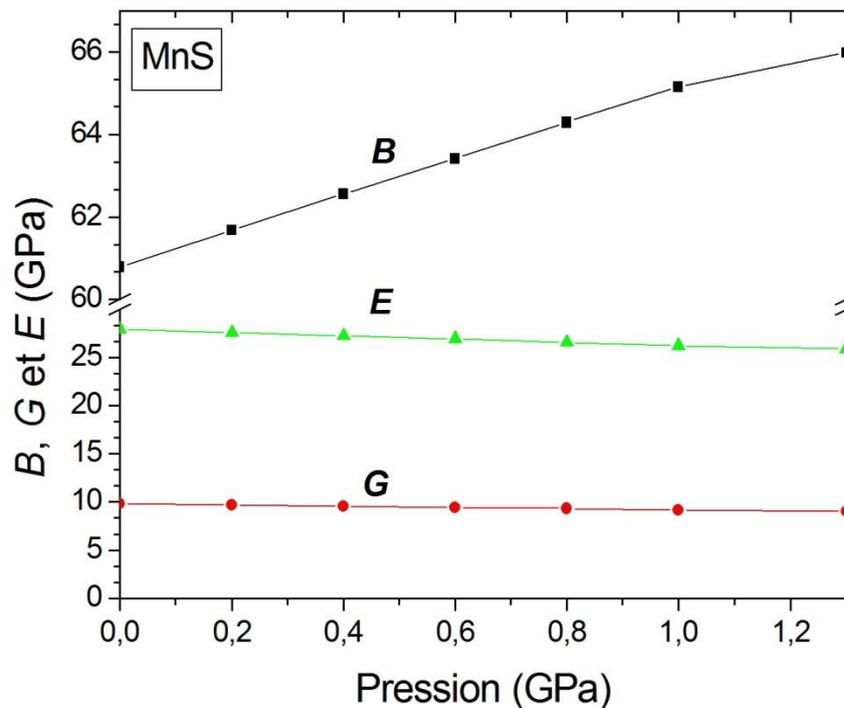
**Figure III.23 :** Variation du facteur d'anisotropie élastique de Zener  $A_Z$  avec la pression des composés MnS et MnSe.

### III.3.4.4 Effet de la pression sur les modules d'élasticité $B$ , $G$ et $E$

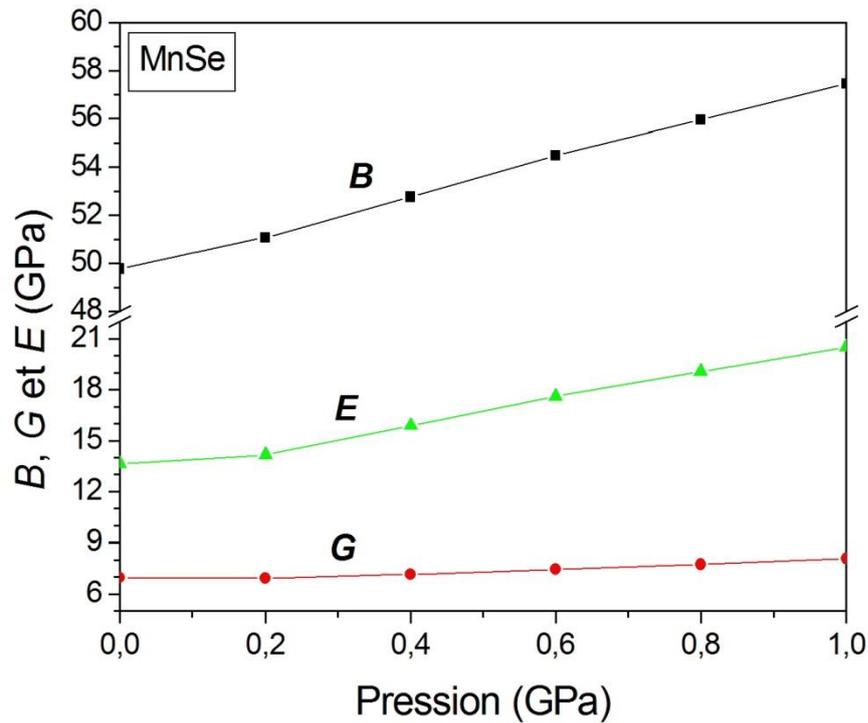
Dans le but d'étudier la dépendance en pression des modules de compressibilité  $B$ , modules de cisaillement  $G$  et les modules de Young, on a calculé les variations  $B$ ,  $G$  et  $E$  en fonction de la pression, ces variations sont tracés sur les figures III.24 et III.25, pour le MnS et le MnSe, respectivement. Les deux composés MnS et MnSe présentent un comportement relativement similaire pour le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$ ; il est claire que pour les deux composés, le module  $B$  croit avec l'augmentation de la pression, tandis que le module  $G$  reste

presque constant est inférieure à  $B$  dans les deux gammes de pression considérées, Par conséquent, les deux composés étudiés sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

Concernant le module de Young  $E$  caractérisant la rigidité de la liaison qui se trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001] de la maille cristalline, on note que dans les gammes de pression considérées, le module de Young  $E$  possède une valeur de 27.94 GPa et atteint une valeur de 25.92 GPa pour le MnS, tandis qu'il commence par une valeur de 13.63 GPa et atteint une valeur de 20.49 GPa pour le MnSe. Ces valeurs expliquent que le module de Young pour le MnS est supérieur à celui trouvé pour le MnSe dans leurs plages de pression appliquées, montrent que la faible rigidité suivant les directions principales [100], [010] et [001] de la maille cristalline, augmente suivant les séquences  $S \rightarrow Se$ .



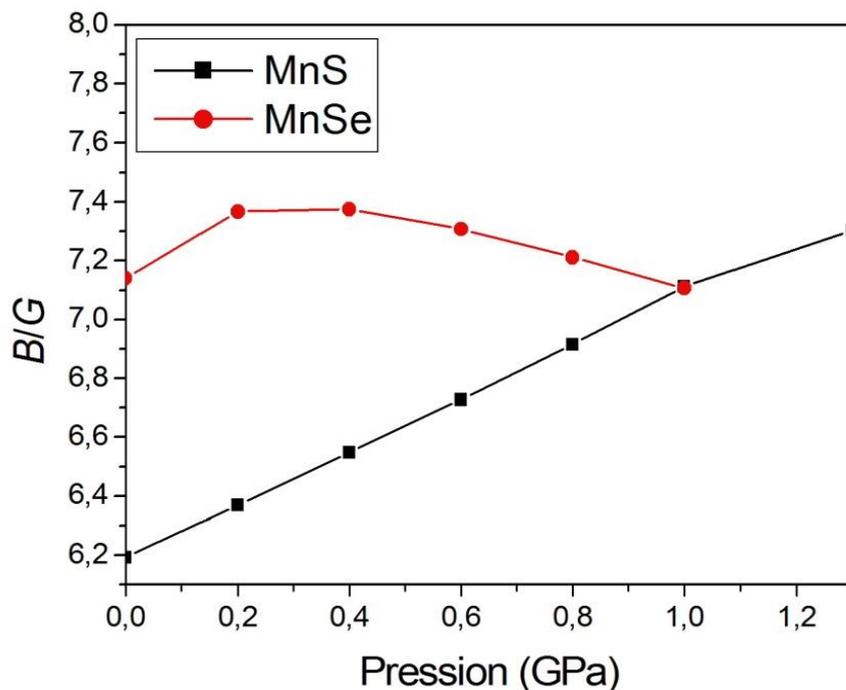
**Figure III.24 :** La variation des modules  $B$ ,  $G$  et  $E$  en fonction de la pression du MnS.



**Figure III.25 :** La variation des modules  $B$ ,  $G$  et  $E$  en fonction de la pression du MnSe

#### III.3.4.5 Effet de la pression sur la ductilité / fragilité

La variation du rapport  $B/G$  avec la pression hydrostatique pour MnS et MnSe dans leurs structures zinc-blende est schématisée sur la figure III.26. Il apparaît que l'augmentation avec la pression est linéaire pour le MnS, tandis qu'elle est non-linéairement pour le MnSe, mais en générale, on constate que la variation des valeurs du rapport  $B/G$  avec la pression pour les deux composés semiconducteurs MnS et MnSe, reste toujours loin et supérieure à la valeur limite de Pugh ( $B/G = 1.75$ ) qui distingue entre les matériaux fragiles et les matériaux ductiles. Donc les matériaux sous investigation sont ductiles. Cela dû au fait que le module de compressibilité  $B$  est plus important que le module de cisaillement  $G$  pour les deux composés MnS et MnSe dans leurs plages de pression considérées.



**Figure III.26 :** La variation du rapport B/G en fonction de la pression pour le MnS et MnSe.

#### III.4 Etude des propriétés optoélectroniques du MnX (X =Te, S et Se)

Les propriétés optiques des matériaux semiconducteurs jouent un rôle important dans la détermination de leurs propriétés optoélectroniques pour les dispositifs. Les chalcogénures de Mn, y compris S, Se et Te, ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés optiques, de transport et magnétiques intéressantes [12, 13, 20, 21]. Les matériaux peuvent être utilisés dans de nombreuses applications qui incluent des émetteurs verts bleus, revêtements de cellules solaires en tant que matériau fenêtre / tampon, et en tant que matériau optoélectronique pour une longueur d'onde courte [13].

Les propriétés optiques de MnS ont également suscité un intérêt considérable pour la protobiologie [22]. Très récemment, le MnS et MnSe ont été utilisés comme matériaux d'électrode dans des batteries Li-ion [23, 24] et comme matériaux de supercondensateur [25-28] démontrant ainsi des applications intéressantes liées à l'énergie.

Il y a relativement peu de travail sur les propriétés fondamentales de MnS et MnSe. Dans cette partie, on traite les propriétés optoélectroniques des deux composés semiconducteurs MnS et MnSe dans la structure zinc-blende en utilisant des calculs de premier principe dans l'approximation du gradient généralisé. Les caractéristiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité, l'absorption optique, la conductivité, et les spectres de fonction de perte d'électrons ont

été rapportés et leur dépendance à la pression couvrant toute les plages de leurs stabilités en structure zinc-blende a été examinée et discutée. L'information recueillie de la présente étude peut être utile pour les applications photovoltaïques.

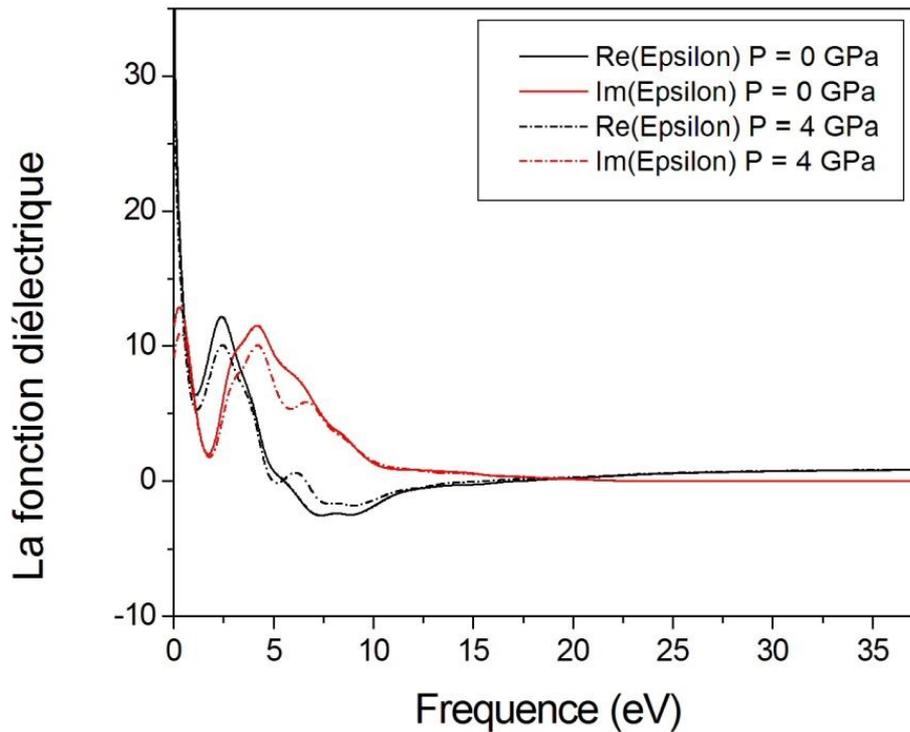
### III.4.1 Etude des propriétés optiques du MnTe

#### III.4.1.1 La fonction diélectrique

Pour caractériser les propriétés optiques linéaires des matériaux semi-conducteurs de symétrie cubique, il suffit de traiter un seul composant tensoriel diélectrique. A cet égard, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est obtenue en utilisant la même méthodologie que celle décrite dans la Réf. [29], alors que la partie réelle de la fonction diélectrique est dérivée de la partie imaginaire en utilisant l'expression de Kramers-Kronig. La figure III.27 montre les parties optiques réelles et imaginaires calculées de la fonction diélectrique du MnTe en phase zinc-blende à pression nulle et sous pression de 4 GPa.

D'après une inspection de la figure III.27, on constate que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique présentent presque le même comportement qualitatif avec quelques différences dans les détails. Nous observons que pour les fréquences plus petites, la courbe de la partie réelle présente un maximum proche du bord d'absorption. Ce maximum est suivi par les régions ayant la tendance générale à une intensité réduite. Une tendance similaire a été rapportée par Khan et Bouarissa [30] pour ZnS en utilisant la simulation de pression pour la dynamique moléculaire. La pression appliquée de 4 GPa semble diminuer le maximum du pic principal sans affecter la forme de ce dernier. La diminution du pic peut s'expliquer par les transitions interbandes qui changent sous pression. La forme générale de la partie réelle est celle attendue pour un oscillateur harmonique. Ce dernier a une fréquence de résonance autour de 7 eV. La pression appliquée déplace légèrement la fréquence de résonance vers des fréquences plus élevées. Ceci est dû à la variation de la séparation entre le niveau d'énergie moyen de liaison-anti-adhérence sous pression hydrostatique appliquée. En ce qui concerne la partie imaginaire, on peut noter la présence de pics suivis de régions modulées par des structures de pic liées aux points critiques de la zone de Brillouin. Les pics sont affectés par la pression où leur maximum est diminué. Cela a été accompagné par un changement de toutes les positions des points critiques avec un changement en énergie par rapport à celle de pression nulle. Cela peut être dû au changement des bandes interdites directes sous la pression appliquée. Bien que ces pics soient quantitativement affectés sous pression hydrostatique, leurs formes semblent rester presque similaires à celles-ci à pression nulle. La diminution du maximum du pic central de la partie imaginaire de la constante diélectrique avec élévation de la pression hydrostatique est expliquée par la diminution de la constante de réseau sous pression. Le déplacement des positions des points

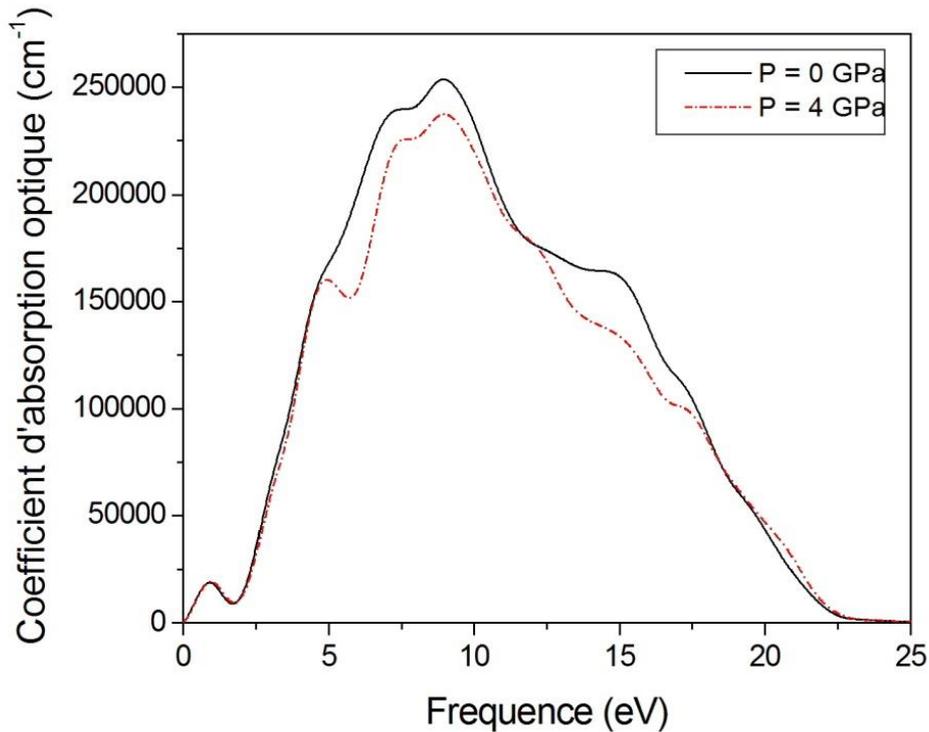
critiques sous pression appliquée implique une transition entre les bandes valence et les bandes de conduction supérieures au centre de la zone de Brillouin et le long de la direction  $\langle 111 \rangle$ .



**Figure III.27 :** Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du MnTe en phase zinc-blende à une pression nulle et sous une pression de 4 GPa.

### III.4.1.2 Le coefficient d'absorption optique

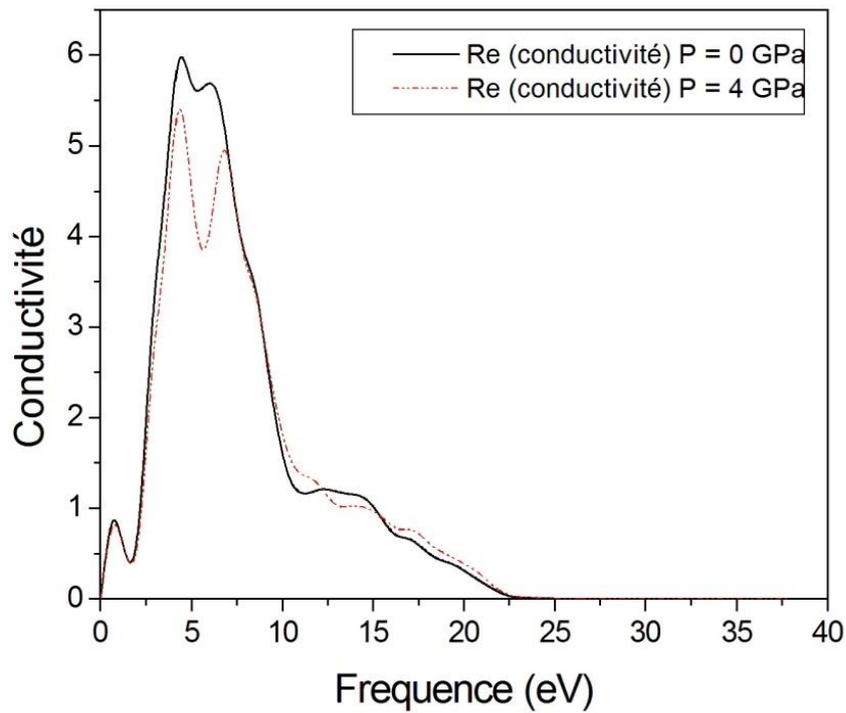
La figure III.28 montre le spectre de coefficient d'absorption optique pour le MnTe en phase zinc-blende à zéro et moins de 4 GPa. La pénétration dans un matériau de la lumière d'une longueur d'onde particulière avant son absorption peut être déterminée par le coefficient d'absorption optique. Ce dernier a été calculé en fonction de l'énergie des photons à pression nulle. On remarque qu'à une pression nulle lorsque l'énergie du photon augmente jusqu'à environ 8 eV, le coefficient d'absorption optique augmente aussi, puis il diminue et disparaît à une énergie de photon d'environ 23 eV. Lorsque la pression est appliquée, les pics des spectres du coefficient d'absorption optique diminuent en amplitude. Néanmoins, ce comportement semble dépendre de l'énergie de la lumière qui est absorbée.



**Figure III.28 :** Le spectre du coefficient d'absorption optique pour le MnTe en phase zinc-blende à pression nulle et sous une pression de 4 GPa.

### III.4.1.3 La conduction optique

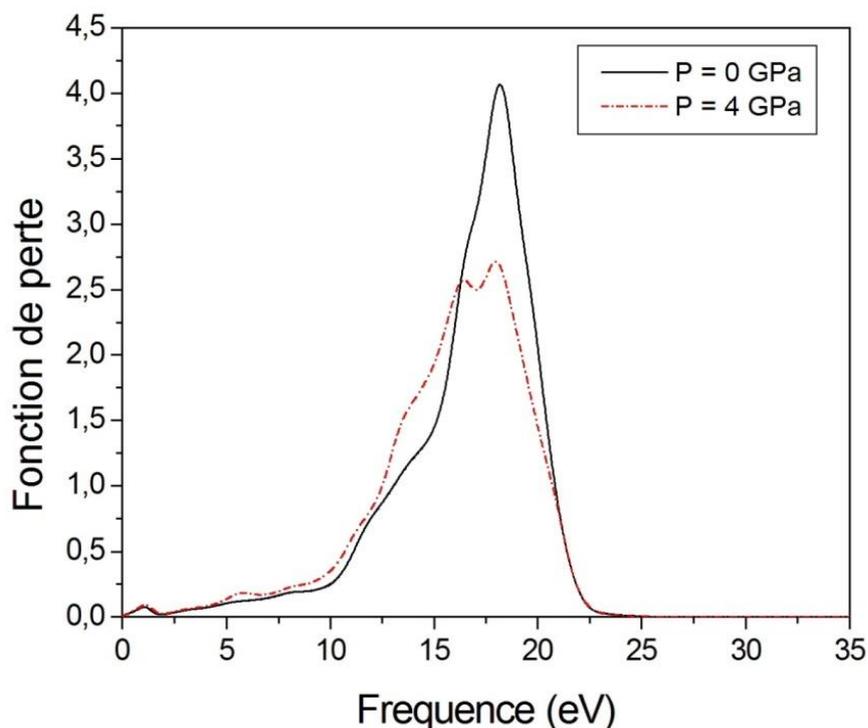
La figure III.29 montre la conduction optique du MnTe en phase zinc-blende à une pression nulle et sous une pression de 4 GPa en fonction de l'énergie du photon. Notez que la conduction optique dépend fortement de l'énergie incidente du photon (longueur d'onde). Il atteint son maximum lorsque l'énergie des photons est comprise entre 5 et 10 eV et s'annule pour les énergies des photons au-delà de la valeur d'environ 23 eV. La pression appliquée de 4 GPa conduit à la diminution de la conductivité optique. L'effet semble être plus important dans la plage d'énergie des photons 5-10 eV. La diminution de la conductivité optique sous pression appliquée suggère la diminution de la vitesse à laquelle les électrons absorbent les photons incidents pour une énergie donnée.



**Figure III.29 :** La conduction optique du MnTe en phase zinc-blende à une pression nulle et sous une pression de 4 GPa

#### III.4.1.4 La fonction de perte d'énergie des électrons

La perte d'énergie des électrons rapides traversant un matériau semi-conducteur est décrite par la fonction de perte d'énergie. À cette fin, la fonction de perte d'énergie des électrons du composé semiconducteurs MnTe en phase zinc-blende à une pression nulle et sous une pression de 4 GPa a été calculée. Nos résultats sont représentés sur la figure III.30. Dans ces spectres, on peut noter des pics qui représentent la caractéristique associée à la résonance du plasma. La fréquence du plasma correspond à ce plasma. Lorsque la pression est appliquée, la fréquence du plasma est légèrement décalée vers des énergies plus petites et le maximum du pic est réduit suivi d'un changement de la forme du spectre.



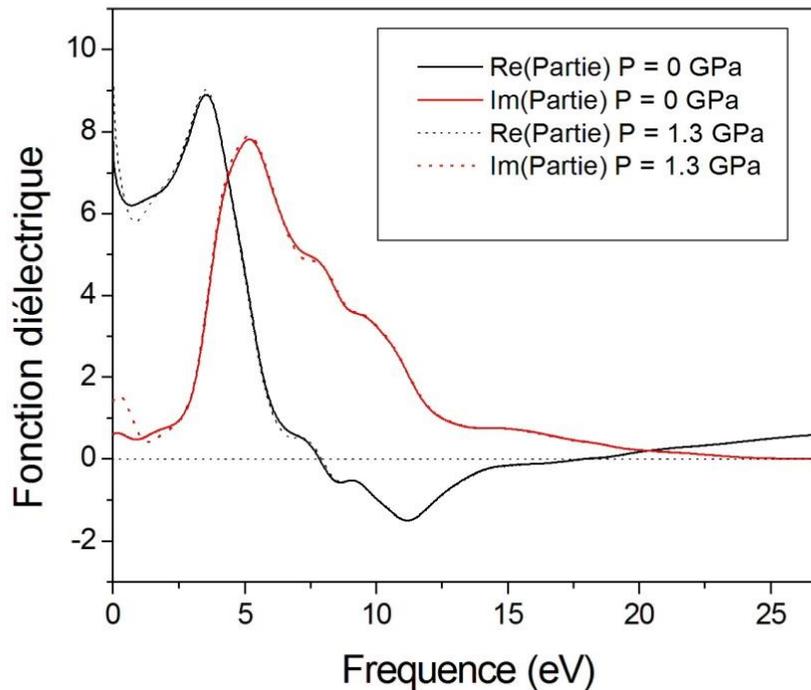
**Figure III.30 :** La fonction de perte d'énergie des électrons du MnTe en phase zinc-blende à une pression nulle et sous une pression de 4 GPa.

### III.4.2 Etude des Propriétés optiques du MnS

#### III.4.2.1 La fonction diélectrique

La fonction de réponse optique qui comprend à la fois les parties réelles  $\varepsilon_1(E)$  et imaginaires  $\varepsilon_2(E)$  de la fonction diélectrique, pour MnS en phase zinc-blende à zéro et moins de 1.3 GPa, où  $E$  est l'énergie des photons, est représentée sur la figure III.31. L'analyse des courbes  $\varepsilon_1(E)$  et  $\varepsilon_2(E)$  montre que les deux quantités d'intérêt se comportent de manière similaire. Le pic principal de  $\varepsilon_1(E)$  est à  $E = 3.50$  eV, alors que celui de  $\varepsilon_2(E)$  se produit à  $E = 5.20$  eV. Ce dernier provient de transitions au point M. Le maximum de  $\varepsilon_1(E)$  est généralement proche du bord d'absorption. Il est suivi par les régions qui ont des tendances à l'intensité réduite. Khan et Bouarissa [30] ont rapporté la même tendance pour le composé semiconducteur ZnS en utilisant le calcul du premier principe basé sur la simulation de la dynamique moléculaire. Les pics prononcés suivent les pics principaux. Ces pics sont essentiellement attribués aux transitions optiques. Lors de la compression (c'est-à-dire à une pression de 1,3 GPa), les positions des pics sont légèrement décalées, mais leur forme reste presque la même. Ce petit déplacement des positions de pression nulle sous la compression implique une transition entre les bandes de valence et de conduction. En observant la forme générale de  $\varepsilon_1(E)$  à une pression de 1,3 GPa, on peut suggérer que la fréquence de résonance n'est pas significativement affectée par la pression et donc le niveau d'énergie de séparation liaison-anti-liaison moyenne dans le

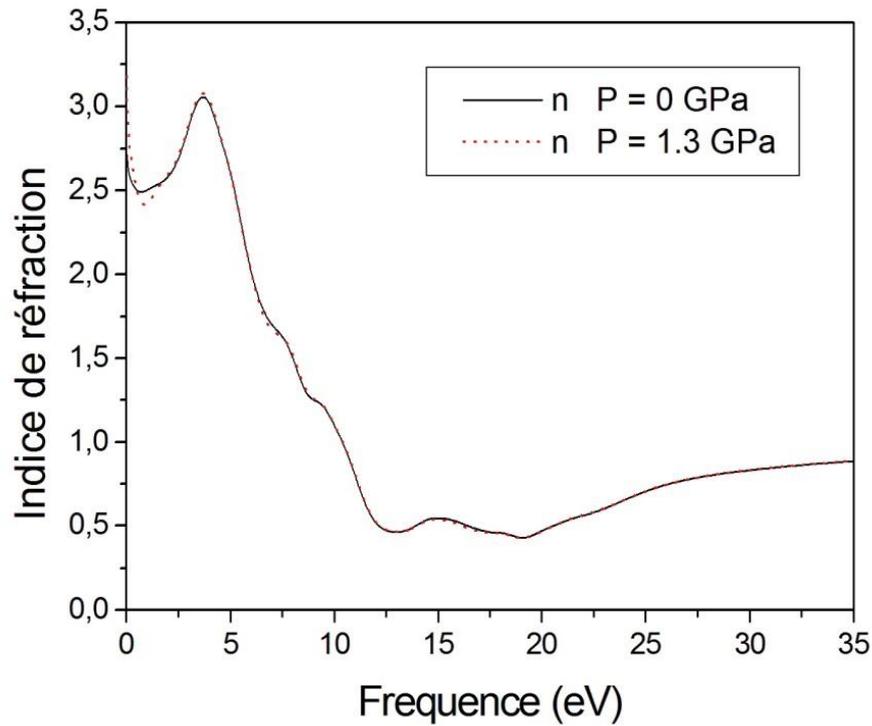
MnS zinc-blende n'est pas très affecté par la pression de 1,3 GPa. En fait, la pression appliquée augmentera les bandes passantes ( $\Gamma - \Gamma$ ) directes, ce qui entraînera un décalage de la position de tous les points critiques. Cela arrive avec une augmentation ou diminution d'énergie comparée à celle à pression nulle.



**Figure III.31 :** Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du MnS à une pression nulle et égale à 1.3 GPa.

#### III.4.2.2 L'indice de réfraction

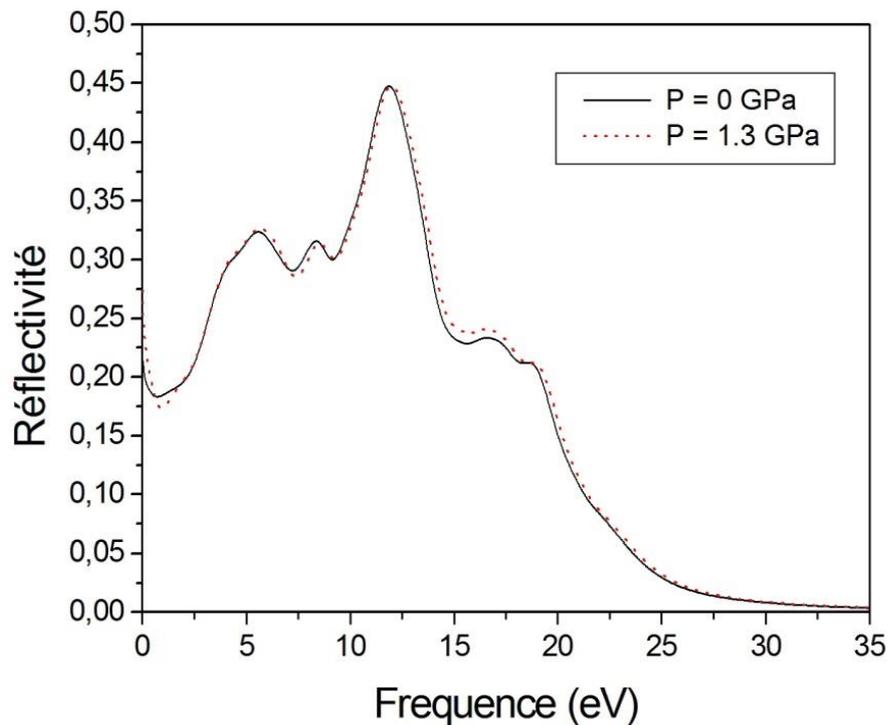
L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre fondamental important dans la conception du dispositif [31-34]. Le spectre  $n(E)$  calculé pour MnS à des pressions de 0 et 1,3 GPa est montré dans la figure III.32. Notez qu'à pression nulle, il y a une apparence de pics provenant des transitions excitoniques qui se produisent aux bords de  $E_0$ . Les pics ne sont que légèrement affectés par une pression de 1,3 GPa où un léger décalage peut être observé. Cela peut être attribué au faible changement de l'énergie de la bande interdite à la pression de 1,3 GPa par rapport à celle à pression nulle. Les effets excitoniques ont tendance à augmenter la force de l'oscillateur aux points  $M_0$  et  $M_1$  [35, 36]. Le pic le plus fort du spectre  $n(E)$  est lié essentiellement à la transition exciton  $2D(E_I)$ . Lors d'une compression de 1,3 GPa, ce pic n'est que légèrement décalé et par conséquent, la transition d'exciton  $2D(E_I)$  dans MnS n'est pas significativement affectée par une pression de 1,3 GPa. À la pression nulle, nos résultats prédisent une valeur de 2,75 pour l'indice de réfraction statique de MnS dans la structure zinc-blende.



**Figure III.32 :** Le spectre d'indice de réfraction ( $n$ ) calculé pour le MnS pour des pressions nulle et égale à 1,3 GPa.

#### III.4.2.3 Réflectivité optique

La connaissance de la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(E)$  permet de dériver une autre grandeur mesurable : le spectre de réflectivité. Nos résultats pour MnS à des pressions de 0 et 1,3 GPa sont représentés sur la figure III.33. Notez que le maximum de la réflectivité a une valeur d'environ 44,7% et se situe autour de  $\hbar\omega = 12$  eV. Le pic à ce stade est lié aux transitions interbandes qui sont modifiées par des effets excitoniques. Généralement, la région de fréquence la plus basse est dominée par une structure qui provient de la bande interdite d'énergie au point  $\Gamma$  qui est de type  $M_0$ . À une fréquence plus élevée, les pics deviennent plus larges et sont dus aux transitions interbandes. La largeur de ces pics est due à la diffusion phonon-phonon. Ce dernier amortit les vibrations. Une pression appliquée de 1,3 GPa conduit à un léger déplacement du spectre de réflectivité vers des fréquences plus élevées (énergies) avec une tendance générale à ce que les pics de réflectivité deviennent plus élevés. Néanmoins, la forme du spectre de réflectivité reste presque la même.

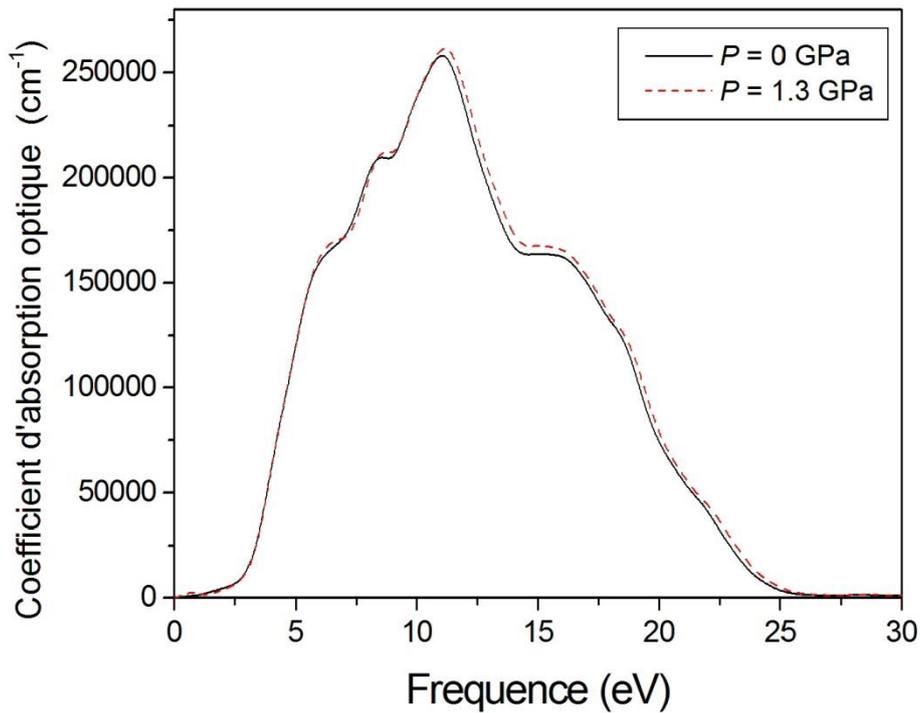


**Figure III.33 :** Spectre de réflectivité du MnS à une pression nulle et sous une pression égale à 1,3 GPa.

#### III.4.2.4 Absorption optique

Avant qu'elle ne soit absorbée, la lumière d'une longueur d'onde donnée pénètre à une certaine distance dans le matériau. Cette distance peut être déterminée par un paramètre physique appelé coefficient d'absorption optique. Dans le présent travail, ce coefficient a été calculé avec l'énergie des photons du MnS dans la phase zinc blende à pression nulle et sous pression égale à 1,3 GPa. Nos résultats sont illustrés sur la Figure III.34. Notez qu'à pression nulle, le coefficient d'absorption optique augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons jusqu'à environ 11 eV, puis il diminue et s'annule pour l'énergie des photons au-delà de 25 eV.

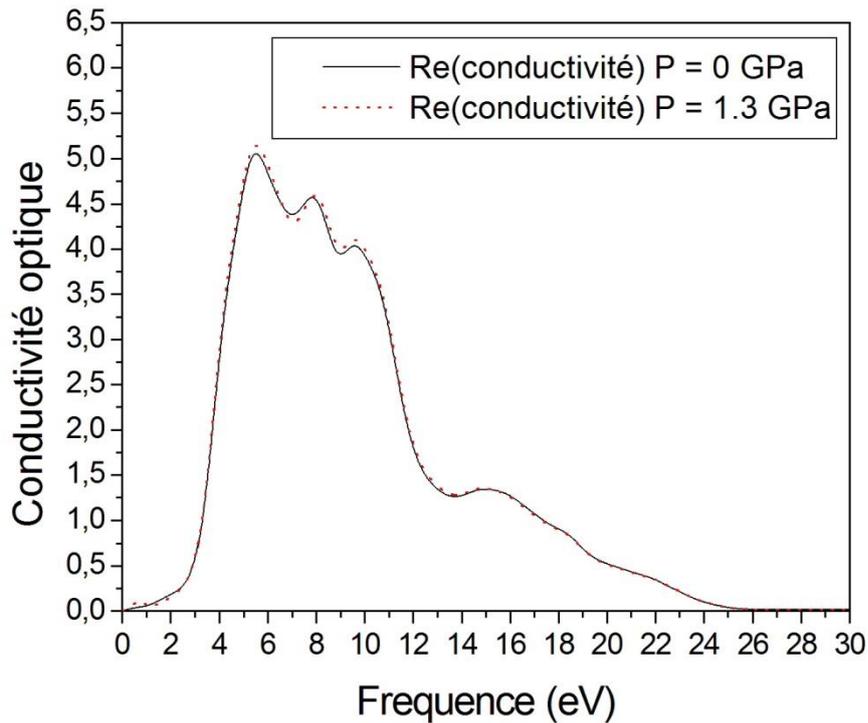
Une pression appliquée de 1,3 GPa conduit à un léger décalage du spectre de coefficient d'absorption optique. Du point de vue quantitatif, le changement du coefficient d'absorption optique comme il est montré sur la figure III.34 (courbe en pointillés) dépend de l'énergie de la lumière absorbée.



**Figure III.34 :** Le spectre de coefficient d'absorption optique du MnS à des pressions nulle et égale à 1.3 GPa en fonction de l'énergie des photons.

#### III.4.2.5 La conductivité optique

La conductivité optique est une bonne sonde pour la détermination des caractéristiques électroniques des matériaux semi-conducteurs [37]. Dans ce but, les spectres de conductivité optique de MnS à des pressions nulles et égale à 1,3 GPa en fonction de l'énergie des photons sont montrés sur la figure III.35. Comme on peut le voir sur cette figure, la conductivité optique dépend fortement de la longueur d'onde des photons (énergie). Son maximum est atteint pour une énergie photonique d'environ 5,50 eV. Lorsque l'énergie des photons dépasse 25 eV, la conductivité optique disparaît. En appliquant une pression de 1,3 GPa, la conductivité semble augmenter très légèrement. Néanmoins, la forme générale du spectre reste similaire à celle à pression nulle. Ainsi, le taux d'absorption des photons incidents par les électrons pour une énergie donnée devrait être presque le même.

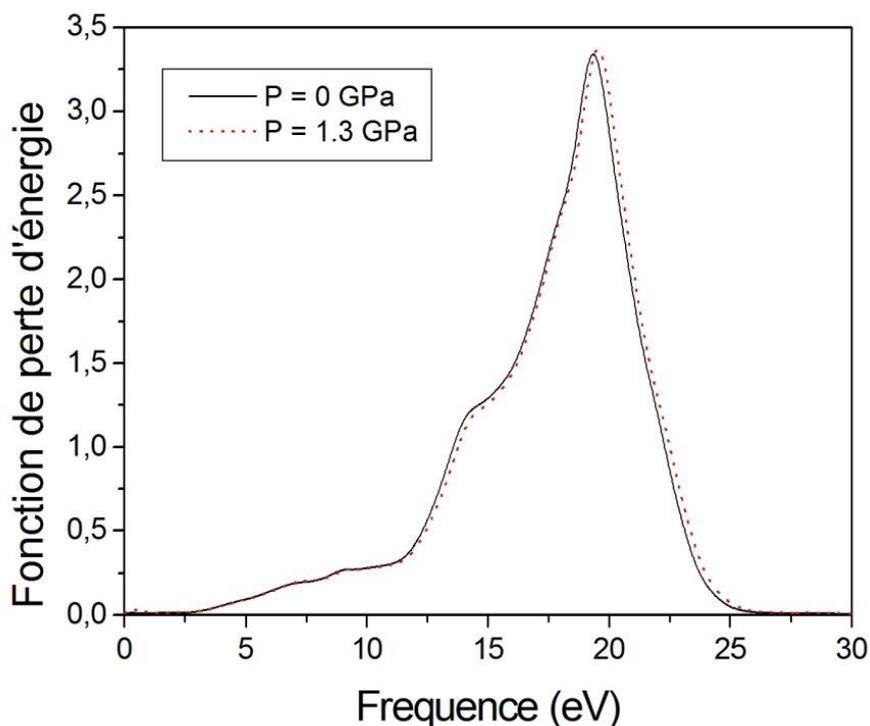


**Figure III.35 :** Spectres de conductivité optique de MnS à des pressions nulle et égale à 1,3 GPa en fonction de l'énergie des photons.

#### III.4.2.6 Fonction de perte des électrons

La figure III.36 montre le spectre de perte d'énergie du déplacement rapide d'électrons dans un matériau MnS à des pressions nulle et égale à 1,3 GPa. Nous notons l'existence de pics dans ces spectres. Le plus important de ces pics est identifié comme le pic plasmique. Ce dernier est situé autour d'une énergie de 19,3 eV. En fait, beaucoup des caractéristiques de la partie imaginaire de la fonction diélectrique sont représentées par la fonction de perte d'électrons.

Dans le spectre de réflexion, les pics de perte d'énergie des électrons correspondent aux fronts de fuite. Sous une compression de 1,3 GPa, le pic de plasma est déplacé vers des fréquences plus élevées (énergies) et l'énergie de perte d'électrons semble devenir plus grande.



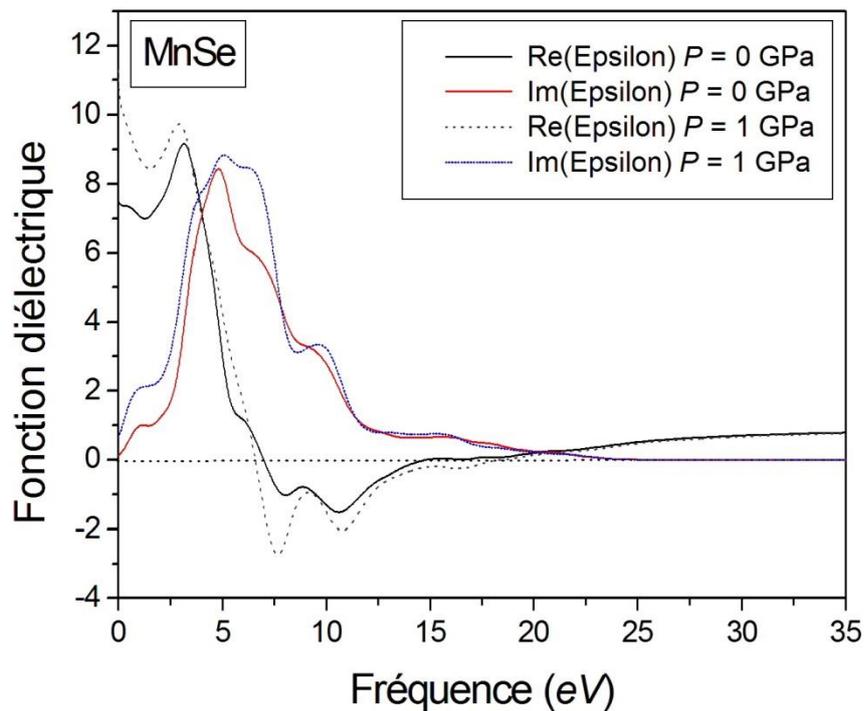
**Figure III.36 :** La fonction de perte d'énergie des électrons du MnS pour une pression nulle et sous une pression de 1.3 GPa.

### III.4.3 Etude des Propriétés optoélectroniques du MnSe

#### III.4.3.1 La fonction diélectrique

La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour le zinc-blende MnSe est déterminée selon la même méthodologie que celle décrite dans la Réf [38]. La partie réelle de la fonction diélectrique est alors évaluée à partir de la partie imaginaire par la relation Kramers-Kronig. Nos résultats à une pression nulle et égale à 1 GPa sont présentés sur la figure III.37. Comme on le sait, la partie imaginaire est la propriété la plus importante des propriétés optiques de tous les matériaux [39]. Les deux parties, c'est-à-dire réelle et imaginaire, de la fonction diélectrique montrent presque une tendance similaire avec quelques différences de détails. À pression nulle, le pic principal de la partie réelle de la fonction diélectrique se produit à une énergie photonique d'environ 3 eV, alors que celle de la partie imaginaire apparaît à une énergie photonique d'environ 5,5 eV. Il existe trois pics principaux dans les parties imaginaires du diagramme de la fonction diélectrique de la phase zinc-blende MnSe à zéro GPa. Pour les fréquences plus petites, la partie réelle montre un maximum proche de la limite d'absorption. Il y a des régions d'intensité réduite qui suivent ce maximum. Cette tendance est cohérente avec celle rapportée par Khan et Bouarissa [30] pour ZnS en utilisant la simulation de pression de la dynamique moléculaire. La pression appliquée jusqu'à 1 GPa induit un décalage vers le haut des pics situés dans la région des basses fréquences (énergie) dans la partie

réelle. Néanmoins, dans la région des hautes fréquences de la partie réelle, ces pics sont décalés vers le bas. En ce qui concerne la partie imaginaire, ces pics sont décalés vers des fréquences plus basses dans la région des basses fréquences et vers des fréquences plus élevées dans la région des fréquences plus élevées. Le décalage de ces pics sous une pression appliquée de 1 GPa implique une transition entre les bandes de valence et de conduction. La forme générale de la partie réelle est celle attendue pour un oscillateur harmonique qui a une fréquence de résonance d'environ 7,5 eV dans notre cas. L'effet de la pression sur les parties réelles et imaginaires du zinc-blende MnSe semble être plus prononcé que celui du zinc-blende MnS [40].

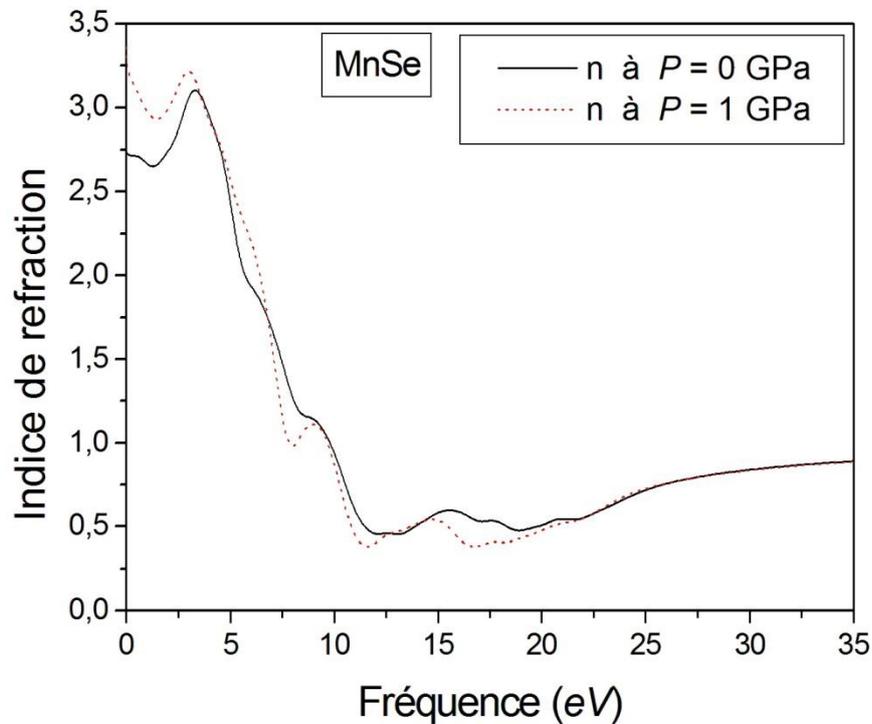


**Figure III.37 :** Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique du MnSe à des pressions nulle et égale à 1 GPa.

#### III.4.3.2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction est un paramètre utile dans la conception et la fabrication de dispositifs destinés à des applications technologiques [41- 44]. Le spectre d'indice de réfraction calculé pour le zinc-blende MnSe à une pression nulle et égale à 1 GPa est montré sur la figure III.38. En observant cette figure, on remarque qu'à pression nulle, un ensemble de pics peut être observé. Ces pics proviennent des transitions excitoniques. Sous une compression de 1 GPa, les pics sont affectés là où ils sont décalés vers le haut dans les régions de basse fréquence (énergie) et vers le bas dans les régions de plus haute fréquence (énergie). Le pic le plus fort dans le spectre de l'indice de réfraction est principalement lié à la transition de l'exciton 2D. La pression appliquée de 1 GPa déplace ce pic

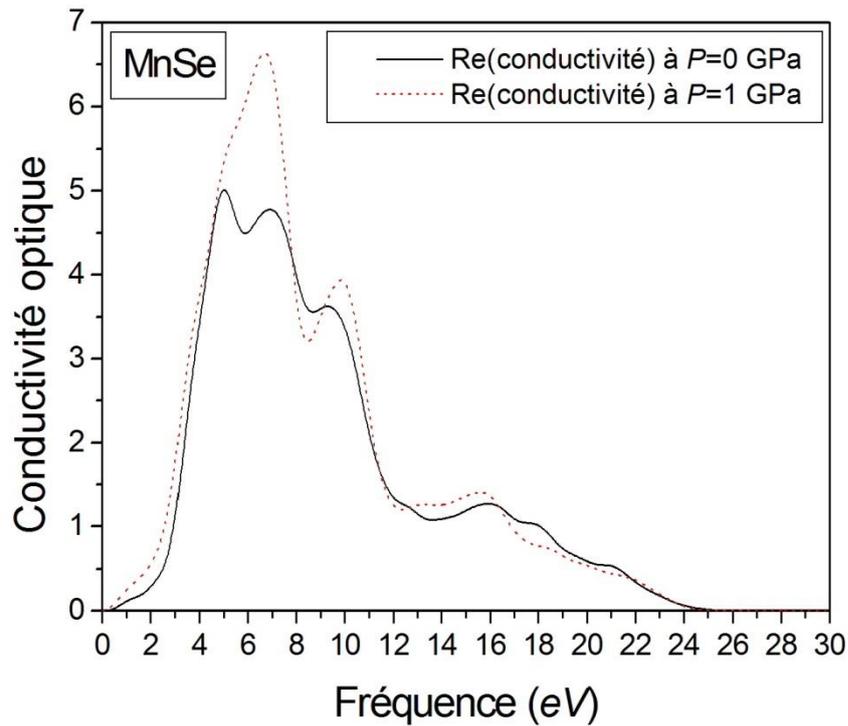
vers le haut, indiquant que les transitions de l'exciton 2D dans le zinc-blende MnSe sont affectées par la pression. D'un intérêt particulier, nos résultats prédisent une valeur d'environ 2,70 pour l'indice de réfraction statique dans le zinc-blende MnSe. Cette valeur devrait augmenter jusqu'à 3,25 lorsque la pression de 1 GPa est appliquée sur le matériau MnSe.



**Figure III.38 :** Le spectre d'indice de réfraction ( $n$ ) calculé pour MnSe à des pressions nulle et égale à 1 GPa.

### III.4.3.3 La conductivité optique

Les caractéristiques électroniques des semi-conducteurs peuvent être bien obtenues en utilisant la conductivité optique comme sonde [45]. La figure III.39 montre le spectre de conductivité optique pour le zinc-blende MnSe à des pressions nulles et inférieures à 1 GPa en fonction de la fréquence des photons (énergie). Nous observons que la conductivité optique dépend fortement de l'énergie incidente des photons. C'est plus important lorsque l'énergie des photons se situe entre 4 et 12 eV et disparaît pour les énergies photoniques au-delà de la valeur d'environ 25 eV. Lors de la compression d'environ 1 GPa, la conductivité optique augmente. L'augmentation semble être plus significative dans la gamme d'énergie de photons 3-8 eV. Le comportement de la conductivité optique sous pression appliquée indique que le taux d'absorption des photons incidents par les électrons augmente sous pression.



**Figure III.39 :** Spectres de conductivité optique de MnS à des pressions nulles et égale à 1 GPa en fonction de l'énergie des photons.

#### III.4.4 Propriétés électroniques du MnS et MnSe

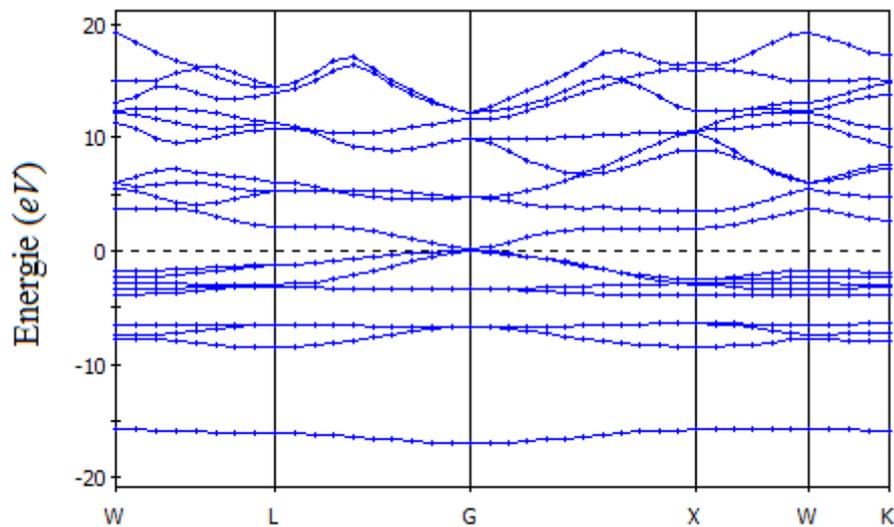
Les structures des bandes d'énergie des composés MnS et MnSe dans la structure zinc-blende, ont été calculées en utilisant la méthode du pseudopotentiel des ondes planes avec l'approximation du gradient généralisées (GGA). Les spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentés sur les figures III.40, 41, 42, 43.

Dans ces figures le sommet de la dernière bande de valence des composés étudiés est comme origine des énergies. A pression nulle (voir figures III.40 et III.41) on remarque que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie  $\Gamma$  (nommé G) dans la zone de Brillouin et le minimum de la bande de conduction est situé aussi au point  $\Gamma$ . Cela est vrai pour les deux composés à savoir MnS et MnSe. On peut conclure donc que les deux composé d'intérêts sont des semiconducteurs à bande-interdite (gap) directe.

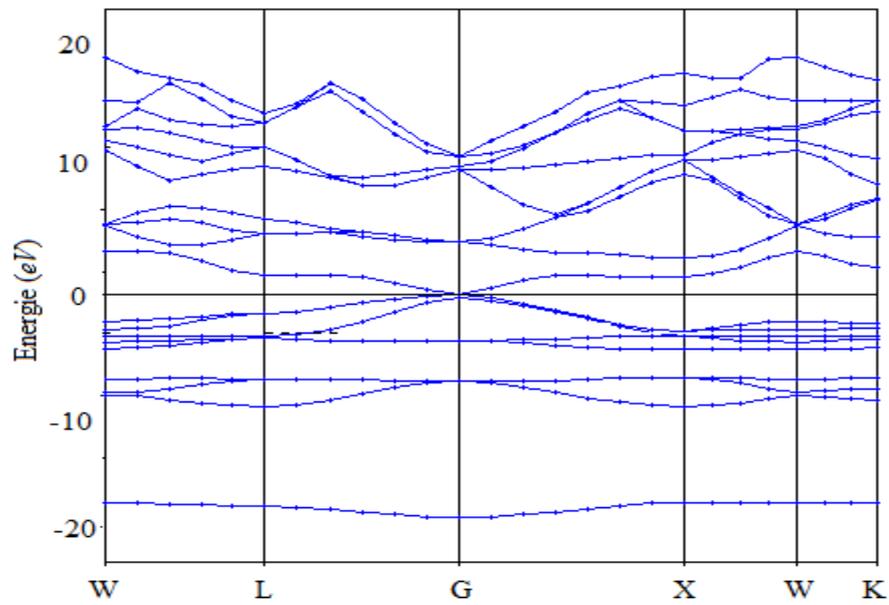
Cependant, les bandes de conduction de ces composés sont plus dispersées que les bandes de valence. Cela est due au fait qu'elles sont plus délocalisées. L'écart relevé entre le minimum de la bande de conduction et maximum de la bande de valence vaut 0.398 eV pour le composé MnSe et 0.219 eV pour le composé MnS. L'état le plus bas en énergie de la première bande de conduction est au point  $\Gamma$ , les fonctions d'ondes exhibent en ce point le degré de localisation le plus large avec les états S. Le même résultat a été trouvé pour la structure de bande électronique d'autres semiconducteurs [46].

On remarque à partir de ces spectres énergétiques, qu'il existe une bande interdite entre la première et la deuxième bande de valence au point X. Cette bande est reliée à la différence des potentiels des cations et anions. Cette bande interdite « antisymétrique » a été proposée comme une mesure qualitative de l'ionicté du cristal [47]. Cette proposition a été confirmée par les résultats reportés par Bouarissa [48]. On peut conclure donc que le composé MnSe est plus ionique que le composé MnS. Sous l'effet de la pression (voir figure III.42 et III.43), nous voyons que la présence de la pression déplace pratiquement toutes les bandes. Alors que les minimums de la bande de conduction au point  $\Gamma$  augmentent, ce qui conduit à une faible augmentation des bandes interdites fondamentales, mais les deux composés semiconducteurs restent toujours à bande interdite (gap) directe. La présence de la pression influe aussi sur la bande interdite « antisymétrique » où on remarque une légère diminution de celle-ci. Cela indique que l'ionicté des deux composés semiconducteurs sous investigation diminue sous pression. Cela est en bon accord avec les résultats de Bouarissa reportés sur le InP [49]. Il est à noter que les structures de bandes d'énergie des composés binaires MnS et MnSe sont qualitativement similaire.

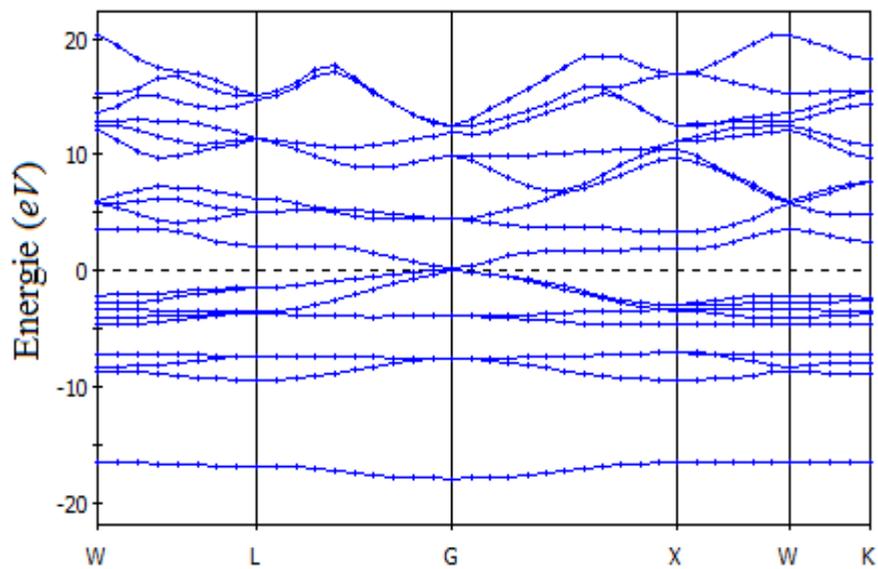
Du point de vue quantitative, ces structures diffèrent par leurs valeurs de gaps. Vu la similitude de ces structures, nous n'avons pas représentée la structure du composé binaire MnTe, qu'on peut prédire similaire à celles de MnS et MnSe et ne diffère que par la valeur de la bande interdite



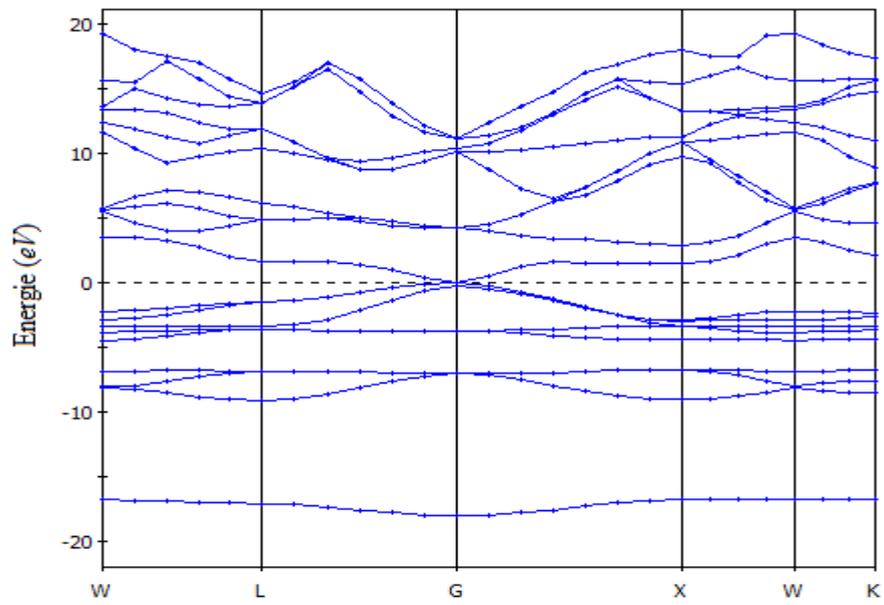
**Figure III.40 :** Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le MnS à pression nulle.



**Figure III.41 :** Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le MnSe à pression nulle.



**Figure III.42 :** Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le MnS sous une pression égale à 1.3 GPa.



**Figure III.43 :** Spectres d'énergie obtenus selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour le MnSe sous une pression égale à 1GPa.

**Bibliographies**

- [1] W. B. Holzapfel, Rep. Prog. Phys (1996) 29.
- [2] J. V. Badding, Annu.Rev.Mater. Sci. 28 (1998) 631. and references cited therein.
- [3] G. J. Ackland, Rep. Prog. Phys. 64(2001) 483 and references therein.
- [4] M. T. Yin, M. L. Cohen, Phys. Rev. B25 (1982) 7403.
- [5] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [6] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 65 (2000) 107.
- [7] N. Bouarissa, Europ. Phys. J. B 26 (2002) 153.
- [8] N. Bouarissa, Physica B 406 (2011) 2583.
- [9] S. Daoud, N. Bioud, N. Bouarissa, Mater .Sci. Semicond. Proc. 31 (2015) 124.
- [10] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna and J.J. Rhyne, Phys. Rev. B 48 (1993) 12817.
- [11] E. Janik,, E. Dynowska, M.J. Back, M.Leszczynski, W. Szuszkiewicz, T. Wojtowicz, G.Karczewski, A.K. Zakrzewski,J.Kossut , Thin Solid Films 267 (1995) 74.
- [12] P. Djemia, Y. Roussigné, A. Stashkevich, W. Szuszkiewicz, N. Gonzalez Szwacki, E. Dynowska, E. Janik, B.J. Kowalski, G. Karczewski, P. Boguslawski, M. Jouanne and J.F. Morhange, ActaPhysicaPolonica A. 106 (2004) 239.
- [13] E. Abramof, W. Faschinger, H. Sitter, A. Pesek. , Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 49
- [14] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, second ed., Interscience, New York, p. 17 (1963).
- [15] O. Kavci, S. Cabuk, J. Comput Mater Sci. 95 (2014) 99.
- [16] R.M. Murray,B.C.Forbes,R.D.Heyding, Can.J.Chem.50 (1972) 4059.
- [17] W. Zhou, S Wu, S. Li, J.Magn. Magn. Mater. 395 (2015) 166.
- [18] J. R. Buschert, F. C. Peiris, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Furdyna. Phys. Rev. B 49 (1994) 4619.
- [19] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45 (1954) 823.
- [20] R. Weidemann, H.-E.Gumlich, M. Kupsch, H.-U.Middelmann, U. Becker, Phys. Rev. B 45, , (1992) 1172.
- [21] N. G. Szwacki, E. Przeździecka, E. Dynowska, P. Bogusławski, J. Kossut, ActaPhysica A106233 (2004).
- [22] M. Krause, F. Bechstedt, J. Supercond. Nov. Magn. 26 (2013) 1963.
- [23] N. Bouarissa, A. Gueddim, S.A. Siddiqui, M. Boucenna, A. Al-Hajry, Superlatt. Microstruct. 72 (2014) 319.

- [24] Y. Ueda , H. Sato , M. Taniguchi , N. Happo , T. Mihara, H. Namatame , T. Mizokawa ; A. Fujimori, *J. Phys. Condens.Matter.* 6 (1994) 8607.
- [25] U. Neitzel, K. Bärner, *Phys. StatusSolidi B*129 (1985) 707.
- [26] J.W. Allen, G. Lucovsky, J.C. Mikkelsen, Jr. *Solid State Commun.* 24 (1977). 367.
- [27] N. Kunitomi, Y. Hamaguchi and S. Anzai, *J. Phys.* 25 (1964) 568.
- [28] H. Franzen, C. Sterner, *J. Solid State Chem.*, 25 (1978) 227.
- [29] A.Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, *J. Luminescence.* 135 (2013) 243.
- [30] M. A. Khan, N. Bouarissa, *Optik.* 124 (2013) 5095.
- [31] T.M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna and J.J. Rhyne, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12817.
- [32] W. D. Johnston ,A. E.Sestrich, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 19 (1961) 229.
- [33] S.M. Durbin, J. HanSungki, O. M. Kobayashi, D.R. Menke, R.L. Gunshor, Q. Fu, N. Pelekanos, A.V. Nurmikko, D. Li, J. Gosvales, N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2087.
- [34] J. R. Buschert, F. C. Peiris, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Furdyna. *Phys. Rev. B* 49, 4619 (1994).
- [35] E. Janik, E. Dynowska, M.J. Back, M.Leszczynski, W. Szuszkiewicz, T. Wojtowicz, G.Karczewski, A.K. Zakrzewski,J.Kossut , *Thin Solid Films* 267 (1995) 74.
- [36] W. B. Holzapfel, *Rep. Prog. Phys* (1996) 29.
- [37] J. V. Badding. *Annu.Rev.Mater. Sci.* 28 (1998) 631. and references cited therein.
- [38] A.Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, *J. Luminescence.* 135 (2013) 243.
- [39] Y. C. Cheng, X. L. Wu, J. Zhu, L. L. Xu, S. H. Li, P. K. Chu, *J. Appl. Phys.*103 (2008) 073707.
- [40] A. Khaldi, N. Bouarissa, L.Tabourot, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 (2018) 1643.
- [41] S. Ozaki, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 7470.
- [42] K. I. Suzuki, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1018.
- [43] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 387.
- [44] N. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, *Infrared Phys. Technol.* 50 (2007) 21.
- [45] N. Bouarissa, A. Gueddim, S. A. Siddiqui, M. Boucenna, A. Al-Hajry, *Superlatt. Microstruct.* 72 (2014) 319.
- [46] N.H. fares, N. Bouarissa, *infromed phys. Technol.* 71 (2015) 396.
- [47] J.R. chelikowsky, T.J.Wagner, A. Tin, J.H. Weaver, *phys.Rev.B*40 (1989) 9644.
- [48] N. Bouarissa, *superlatt. Microstructure* 26 (1999) 279.
- [49] N.Bouarissa, *solid-state Electron.* 44 (2000) 2193.

---

# *Conclusion générale*

---

## *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous avons présenté une étude de premier principe (ab-initio) des propriétés structurales, électroniques, optiques et mécaniques des composés semiconducteurs magnétiques à base de manganèse  $MnX$  ( avec  $X = Te, S$  et  $Se$ ) en phase zinc-blende, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels à ondes planes comme sont implémentées dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées à pression normale et sous l'effet de la pression hydrostatique dans le cadre des deux approximations pour l'échange et la corrélation LDA et GGA-PBE. L'essentiel des résultats obtenus sont les suivants :

- Tout d'abord nous avons réalisé une série de calculs ab-initio pour choisir l'énergie de coupure et un suffisant points  $k$  pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin afin d'avoir une bonne convergence de l'énergie totale pour nos composés dans leurs structures zinc-blende. L'utilisation de ces choix essentiels avec le formalisme de (DFT+PP+PW) nous donne de bons résultats pour les paramètres structuraux normalisés à l'équilibre avec la GGA et LDA et qui sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et les données théoriques rapportées dans la littérature. Il est à noter que ces paramètres structuraux diminuent en allant de l'élément chimique Te vers l'élément S en passant par Se. Nous avons étudié aussi l'effet de la pression hydrostatique sur ces paramètres, Nos calculs ont montré que tous les paramètres structuraux des trois composés diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la pression hydrostatique dans la phase zinc-blende.
- Les phases de transition des semiconducteurs binaire MnTe, MnS et MnSe ont été calculées en utilisant les critères mécaniques et thermodynamiques. Nos résultats ont montrés que les transitions de phase cristalline vers la phase NaCl se produisent aux pressions 4.23 GPa, 1.3 GPa et 1 GPa, respectivement.
- Nous avons aussi étudié les propriétés mécaniques à savoir les constantes élastiques, le module de compressibilité et sa première dérivée, le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, le facteur d'anisotropie à pression nulle et les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales, transversales et moyenne, ainsi que la température de Debye de chaque composé. L'effet de la pression sur ses paramètres à été aussi examiné et discuté. Nous avons remarqué que la valeur de  $C_{11}$  décroît de MnS à MnSe à MnTe, ce qui conduit à une décroissance de ces duretés de liaison covalente qui trouve suivant les directions principales [100], [010] et [001]. Les modules de compressibilités des trois composés vérifient la proportionnalité inverse avec le volume. Nos calculs ont montré aussi que les trois systèmes sont

caractérisés par une anisotropie élastique en cisaillement ; les trois composés sont plus résistif à la compression uniaxiale comparée au cisaillement.

- La stabilité mécanique des composés semiconducteurs d'intérêt a été vérifiée à l'aide des constantes élastique et de la pression en utilisant les critères générale de la stabilité de Born. Nos résultats ont montré que les semiconducteurs sous investigation sont mécaniquement stables dans leurs plages de pression considérés dans la phase zinc-blende.
- En se basant sur la formule de Pugh, nos résultats ont montré que les semiconducteurs en question sont classés comme étant des matériaux ductiles.
- En plus les propriétés électroniques à savoir la structure de bande ainsi que les propriétés optiques tels que le coefficient d'absorption optique, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, la conductivité optique, l'indice de réfraction, la réflectivité optique et la fonction de perte des électrons ont été étudiés, et leur dépendance à la pression hydrostatique a été analysée et discutée. Les calculs effectués sur la structure électronique, à travers la structure de bandes électroniques, ont montré que les trois composés MnTe, MnS et MnSe sont classés comme des semiconducteurs à gap direct.

En raison du manque de données dans la littérature de l'effet de pression hydrostatique sur les propriétés des composés étudiés (MnS, MnSe et MnTe), dans la phase zinc-blende, les présents résultats seront considérés comme des références fiables.

Comme perspectives, nous avons l'intention d'étudier les propriétés thermodynamiques et magnétiques des semiconducteurs d'intérêt ainsi que leurs alliages ternaires et quaternaires.

---

# Annexe

---

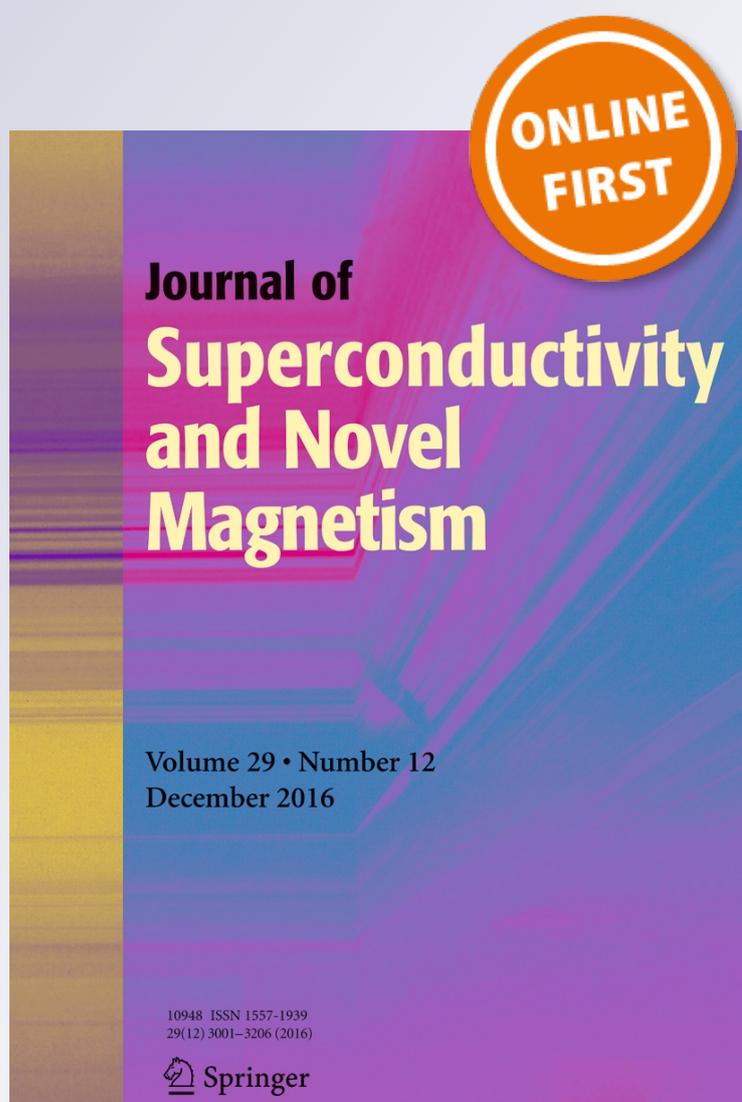
*Zinc-Blende MnTe Under Pressure:  
Structural, Mechanical, and Optical  
Properties from Ab Initio Calculation*

**Abdelghani Khaldi, Hatem Ghodbane,  
Nadir Bouarissa, Saleh Daoud, Zahir  
Rouabah & Laurent-Tabourot**

**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**  
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn  
DOI 10.1007/s10948-016-3923-2



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Zinc-Blende MnTe Under Pressure: Structural, Mechanical, and Optical Properties from Ab Initio Calculation

Abdelghani Khaldi<sup>1</sup> · Hatem Ghodbane<sup>2</sup> · Nadir Bouarissa<sup>3</sup> · Saleh Daoud<sup>1</sup> · Zahir Rouabah<sup>1</sup> · Laurent-Tabourot<sup>4</sup>

Received: 14 September 2016 / Accepted: 22 November 2016  
© Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** We present first-principles studies of structural, mechanical, and optical properties of zinc blende MnTe using the pseudopotential plane-wave method within the local density approximation. The effect of hydrostatic pressure on investigated properties has been examined and discussed. At zero pressure, our results are found to agree reasonably well with those reported in the literature. The generalized elastic stability criteria showed that the material of interest is mechanically stable in all the studied pressure ranges. Applied pressure is found to shift all optical spectra under consideration, giving new optical parameters.

**Keywords** MnTe · Pressure · Structural properties · Mechanical properties · Optical properties · Ab initio

## 1 Introduction

In recent years, interest in Mn-doped IIB–VI semimagnetic semiconductors has been increased [1–6]. Manganese(II)

telluride with the chemical formula MnTe is an inorganic compound. It exhibits novel electronic and magnetic properties as compared to MnO, MnS, and MnSe [7–9]. Growth methods [7, 8, 10–13] showed that the stable modification of the material of interest is the hexagonal NiAs-type structure. Nevertheless, MnTe can appear within other structures such as a cubic rock salt or NaCl structure depending on the temperature [5, 14]. Moreover, at low temperatures, it has been reported that for epitaxial MnTe layers grown by molecular beam epitaxy on cubic substrates [15–18], MnTe appeared within the metastable zinc blende phase. In this phase, the material under investigation is a magnetic semiconductor that has technological applications as a constituent of II–VI quantum structures that have been used in spintronic experiments [4].

The investigation of materials under pressure has become an important research activity. This is due to the development of the diamond anvil cell and the static pressure range extension of optical and X-ray measurements [19–21]. On the other hand, reliable computational techniques for electronic structure and ab initio calculations have given a deeper understanding of the material fundamental properties under pressure [22–27]. In fact, pressure tuning has an important effect on the fundamental properties of semiconducting materials and can lead to new materials with novel behavior properties.

In spite of the importance of zinc blende magnetic semiconductor MnTe, there have been only few works on the fundamental properties of MnTe under pressure. For that, further investigations of the material of interest under pressure are needed. In the present contribution, the pressure dependence of structural, mechanical, and optical properties for zinc blende MnTe has been studied using a pseudopotential plane-wave method as implemented in the CASTEP code [28]. The aim of the present study is to investigate the

✉ Nadir Bouarissa  
n.bouarissa@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Materials and Electronic Systems (LMSE), University of Mohamed El Bachir El Ibrahimi, 34000, Bordj Bou Arreridj, Algeria  
<sup>2</sup> Laboratoire de Modélisation des Systèmes Energétiques (LMSE), Université de Biskra, 07000, Biskra, Algeria  
<sup>3</sup> Laboratory of Materials Physics and Its Applications, University of M'Sila, 28000, M'Sila, Algeria  
<sup>4</sup> Laboratoire SYMME, Université Savoie Mont Blanc, 74000 Annecy, France

MnTe properties of interest in the zinc blende structure, with emphasis on their dependence on hydrostatic pressure.

## 2 Computational Methodology

The present calculations are carried out using a pseudopotential plane-wave method as implemented in the CASTEP code [28]. The Vanderbilt-type ultra-soft pseudopotentials [29] are used so as to represent the interactions of valence electrons with ion cores for Mn (3d5, 4s2) and Te (5s2, 5p4). The treatment of the exchange correlation potential has been made within the local density approximation (LDA) of Ceperley and Alder [30] as parameterized by Perdew and Zunger [31].

The cutoff is set as 400 eV for the planewave basis set. Brillouin zone integrations are performed using Monkhorst and Pack  $k$ -point meshes [32], with a  $12 \times 12 \times 12$  special  $k$ -point mesh. These parameters are sufficient to achieve the convergence for the total energy and elastic moduli.

The optimized geometries of MnTe are determined using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) minimization technique as reported in Ref. [33]. The spin polarization of the material of interest is taken into consideration. As regards the electronic minimization, the electronic occupation has been smeared using a Gaussian scheme with a smearing width of 0.1 eV.

To calculate the single-crystal elastic coefficients ( $C_{ij}$ ), the finite strain-stress method [34] has been used. By deriving  $C_{ij}$ , the polycrystalline elastic parameters have been determined within the Voigt-Reuss-Hill approximation [35–38].

The convergence tolerance for the optimized geometry calculations is selected in such a way that the minimum energy, the maximum force, the maximum stress, and the maximum displacement are less than  $5 \times 10^{-6}$  eV/atom, 0.01 eV/Å, 0.02 GPa, and  $5.0 \times 10^{-4}$  Å, respectively

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Structural Properties

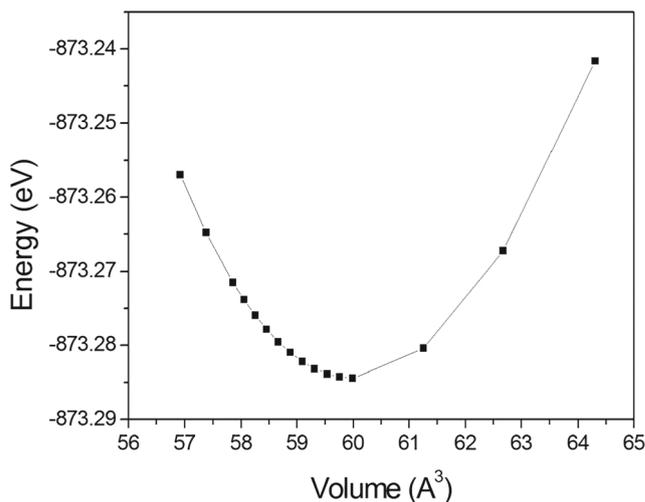
The calculated relaxed lattice constant ( $a_0$ ), the unit cell volume ( $V_0$ ), and the inter-atomic bond length ( $d$ ) for zinc blende MnTe are depicted in Table 1 which contains also the available experimental data reported in the literature to compare with our present results. Note that the discrepancy between our calculated  $a_0$  and that reported for epitaxial MnTe layers grown by molecular beam epitaxy on cubic substrates [13, 18] is less than 2 %. The same conclusion is drawn for the unit cell volume with a deviation of less than 6 %.

**Table 1** Calculated zero pressure equilibrium structural parameters for zinc blende MnTe: lattice constant ( $a$ ), unit cell volume ( $V_0$ ), and interatomic distance ( $d_0$ ), compared to data available in the literature

Parameter	This work	Others
$a_0$ (Å)	6.2142	6.337 [13, 18] (Expt.)
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	59.99	63.6196 [13, 18] (Expt.)
$d_0$ (Å)	2.6908	–
$B_0$ (GPa)	50.38	37 [4] (Expt.); 29 [4] theory 52.67 [2] <sup>a</sup> (Expt.); 50 [4] theory
$B'$	4.50	–

<sup>a</sup>Determined from the experimental values of the elastic constants  $C_{11}$  and  $C_{12}$  reported in Ref. [2] using the relation  $B = 1/3(C_{11} + 2C_{12})$

The process of the geometry optimization is performed at various pressures. Figure 1 represents the resulting total energy-volume ( $E$ - $V$ ) data. These data are fitted to the Birch-Murnaghan equation of states [39, 40] to obtain the equilibrium bulk modulus denoted by  $B_0$  and its pressure derivative denoted by  $B'$ . The values obtained for  $B_0$  and  $B'$  are given in Table 1. Also shown for comparison are the data quoted in the literature. We observe that while our calculated  $B_0$  values disagree with the experimental value of 37 GPa reported by Djemia et al. [4] using the Brillouin light scattering, it agrees well with the experimental one of 52.67 GPa determined from the elastic constants reported by Abramof et al. [2] using reflection high-energy electron diffraction experiments. On the theoretical side, our result is much larger than that of 29 GPa calculated by Djemia et al. [4] using ab initio calculations within the generalized gradient approximation. Nevertheless, our calculated value of  $B_0$  is in perfect agreement with that of 50 GPa calculated by the same authors of Ref. [4] using the local spin density approximation. In the absence of both theoretical and experimental



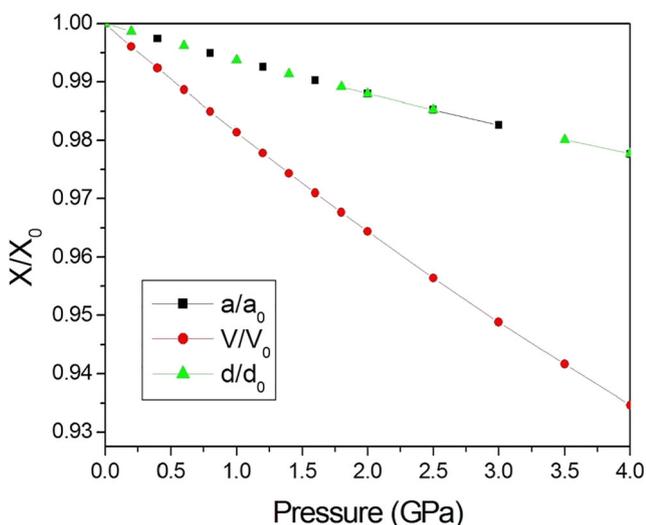
**Fig. 1** Total energy versus volume for zinc blende MnTe

data concerning  $B'$  for zinc blende MnTe, to the best of our knowledge, our result is only for reference and may save for future studies.

The response of zinc blende MnTe to external applied pressure has been estimated by exploring the dependence of the normalized lattice constant ( $a/a_0$ ), bond length ( $d/d_0$ ), and unit cell volume ( $V/V_0$ ) on the applied hydrostatic pressure. Our results are shown in Fig. 2. Note that all normalized structural parameters decrease monotonically with raising pressure.

### 3.2 Mechanical Properties

Mechanical properties of semiconducting materials are very important for the understanding of many of their fundamental properties. Specifically, the elastic constants describe the response to an applied macroscopic stress and provide information about the elasticity and mechanical stability of materials. In the present contribution, the elastic constants of zinc blende MnTe have been calculated. As a matter of fact, if the crystal possesses symmetry elements, which is exactly the case of cubic crystals, the number of independent elastic constants is usually reduced. In the present case, there are only three independent stiffness constants, namely  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$ . The evaluated elastic constants ( $C_{ij}$ ) for zinc blende MnTe at zero pressure are listed in Table 2. Also shown for comparison are the experimental findings reported in the literature. Note that the experimental values reported by Buschert et al. [17] using triple-crystal X-ray diffraction are much lower than our results and those measured by other groups [2, 4]. These values seem also to be the smallest ones as compared to those of all the other zinc blende or diamond structure materials studied so far.



**Fig. 2** Normalized lattice constant, unit cell volume, and bond length versus pressure for zinc blende MnTe

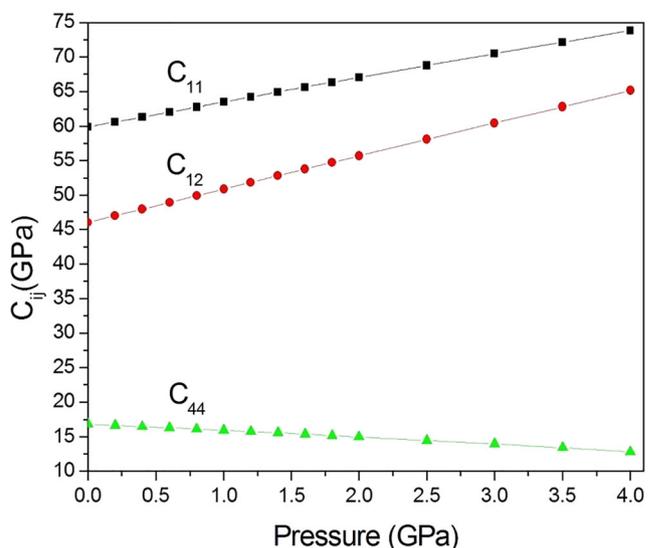
**Table 2** Elastic constants ( $C_{ij}$ ) expressed in gigapascals of zinc blende MnTe at zero pressure

Elastic constants	This work	Others
$C_{11}$	59.98	$50 \pm 1$ [4] (Expt.); $52 \pm 4$ [4] (Expt.) $\approx 60$ [2] (Expt.); $22.2 \pm 1$ [17] (Expt.)
$C_{12}$	46.07	$31 \pm 1$ [4] (Expt.); $\approx 49$ [2] (Expt.) $11.6 \pm 1$ [17] (Expt.)
$C_{44}$	16.91	$14.7 \pm 0.3$ [4] (Expt.)

However, our results appear to be in very good agreement with the experimental ones reported by Abramof et al. [2]. Moreover, the agreement between our calculated  $C_{11}$  and  $C_{44}$  and the experimental values reported by Djemia et al. [4] using both the Brillouin and Raman light scattering is reasonable.

The variation of independent elastic constants ( $C_{ij}$ ) as a function of hydrostatic pressure for zinc blende MnTe is displayed in Fig. 3. Note that by raising pressure up to 4 GPa,  $C_{11}$  and  $C_{12}$  increase monotonically, exhibiting almost a linear behavior. However,  $C_{44}$  seems to decrease with increasing pressure. The behavior is monotonic and appears to be almost linear as well. Thus, the linear pressure coefficients of  $C_{ij}$  are calculated from a linear fit of  $C_{ij}$  versus pressure. Our results showed that the pressure derivatives of  $C_{ij}$ , i.e.,  $dC_{11}/dP$ ,  $dC_{12}/dP$ , and  $dC_{44}/dP$ , are 3.49, 4.79, and  $-0.99$ , respectively. Accordingly, one can notice that  $C_{44}$  is less sensitive to pressure than  $C_{11}$  and  $C_{12}$ .

The ductility and brittleness of semiconducting materials are two important mechanical properties that are determined directly from the elastic constants [27]. An empirical relationship between the plastic properties and elastic moduli of



**Fig. 3** Elastic constants ( $C_{ij}$ ) and bulk modulus ( $B$ ) versus pressure for zinc blende MnTe

semiconducting materials has been reported by Pugh [41]. To study the mechanical behavior of semiconductors, one distinguishes two thermodynamic parameters which are the Voigt averaged shear modulus referred to as  $G$  and the bulk modulus  $B$ .  $G$  represents the resistance to plastic deformation of the material, whereas  $B$  represents the resistance to fracture. Thus, if the ratio  $R_{G/B}$  is greater than 0.5, the material behaves in a brittle manner; on contrary, when  $R_{G/B}$  is less than 0.5, the material behaves in a ductile manner. In our case,  $R_{G/B}$  is less than 0.5 which indicates that the material of interest behaves in a ductile manner.

In order to check the mechanical stability of the material under consideration, we have used the generalized elastic stability criteria as reported in Ref. [27]

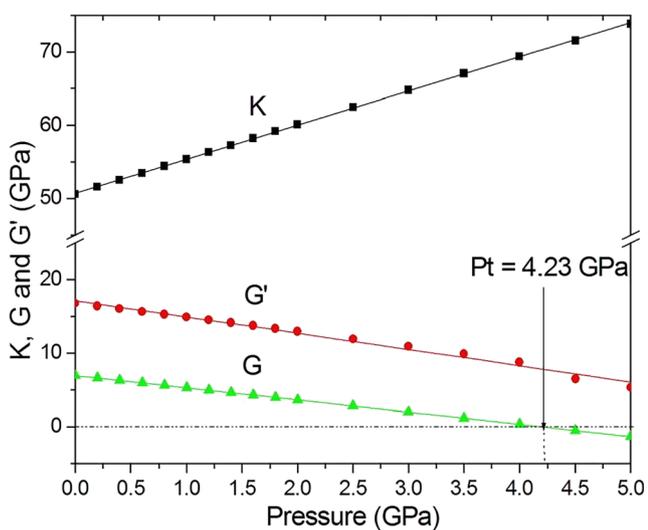
$$K = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \tag{1}$$

$$G = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \tag{2}$$

$$G' = (C_{44} - P) > 0 \tag{3}$$

According to our results concerning  $C_{ij}$ , all stability criteria are verified for pressures in the range 0–4 GPa, thus suggesting that zinc blende MnTe is mechanically stable in the studied pressure range.

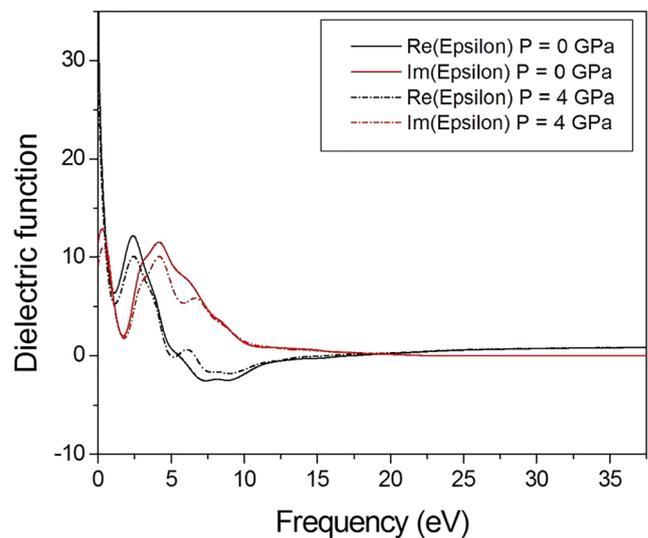
In Fig. 4, we display the generalized elastic stability criteria as a function of applied pressure. Note that as pressure increases,  $K$  increases as well. This is not the case of  $G$  and  $G'$  which decrease monotonically with raising pressure. It is worth noting that  $G$  vanishes at about 4.23 GPa.



**Fig. 4** Generalized elastic stability criteria,  $G$ ,  $G'$ , and  $K$ , versus pressure for zinc blende MnTe

### 3.3 Optical Properties

To characterize the linear optical properties of semiconducting materials that have a cubic symmetry, one has to deal only with one dielectric tensor component. In this respect, the dielectric function imaginary part is obtained using the same methodology as that reported in Ref. [42], whereas the dielectric function real part is derived from the imaginary one using the Kramers-Kronig expression. Figure 5 shows the computed optical real and imaginary parts of the dielectric function for zinc blende MnTe at zero pressure and under pressure of 4 GPa. From an inspection of Fig. 5, one notes that the real and imaginary parts of the dielectric function exhibit almost the same qualitative behavior with some differences in details. We observe that for smaller frequencies, the curve of the real part exhibits a maximum close to the absorption edge. This maximum is followed by regions with the general tendency for reduced intensity. A similar trend has been reported by Khan and Bouarissa [43] for ZnS using ab initio molecular dynamics simulation. The applied pressure of 4 GPa seems to decrease the maximum of the main peak without affecting the shape of the peak. The decrease of the peak can be explained by the interband transitions that change under pressure. The general shape of the real part is that expected for a harmonic oscillator. The latter has a resonant frequency at around 7 eV. The applied pressure shifts the resonant frequency slightly towards higher frequencies. This is due to the change in the separation between the average bonding-anti-bonding energy level under applied hydrostatic pressure. As far as the imaginary part is concerned, one can note the presence of peaks followed by regions that are modulated by peak structures which are related to critical points in the

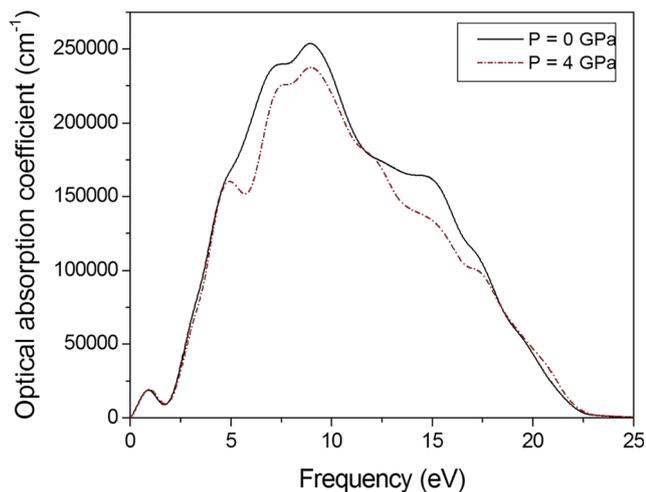


**Fig. 5** Real and imaginary parts of the dielectric function for zinc blende MnTe at zero pressure and under 4 GPa pressure

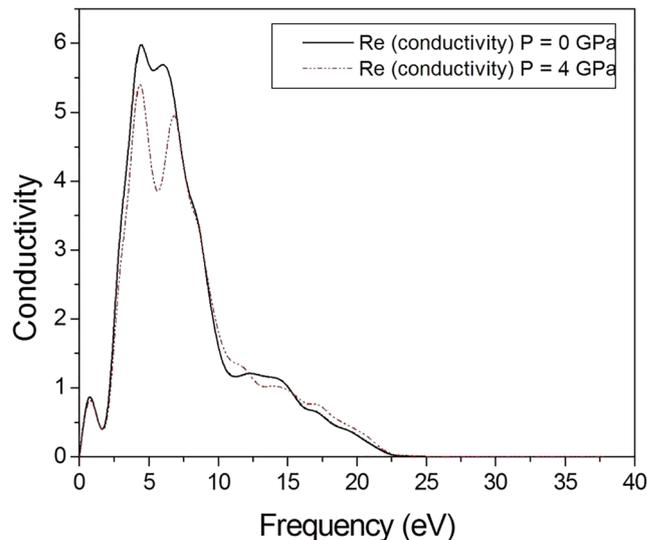
Brillouin zone. The peaks are affected by pressure where their maximum is decreased. This has been accompanied by a shift of all positions of critical points with a change in energy with respect to that at zero pressure. This may be due to the change of the direct band gaps under applied pressure. Although these peaks are quantitatively affected under hydrostatic pressure, their shapes seem to remain almost similar to these at zero pressure. The decrease of the maximum of the central peak of the imaginary part of the dielectric constant with raising hydrostatic pressure is explained by the decrease of the lattice constant under pressure. The shift of the positions of the critical points under applied pressure involves a transition between valence and higher conduction bands at the Brillouin zone center and along the [111] direction.

The penetration into a material of the light of a particular wavelength before its absorption can be determined by the optical absorption coefficient. The latter has been calculated as a function of the photon energy at zero pressure and under 4 GPa pressure and is displayed in Fig. 6. Note that at zero pressure when increasing the photon energy up to about 8 eV, the optical absorption coefficient increases and then it decreases and vanishes at a photon energy of about 23 eV. When pressure is applied, the peaks of the optical absorption coefficient spectra decrease in magnitude. Nevertheless, this behavior seems to depend on the energy of light which is being absorbed.

Figure 7 shows the optical conduction of zinc blende MnTe at zero pressure and under 4 GPa pressure plotted against the photon energy. Note that the optical conduction depends strongly on the photon incident energy (wavelength). It reaches its maximum when the photon energy is in the range 5–10 eV, and it vanishes for photon energies beyond the value of about 23 eV. The applied pressure



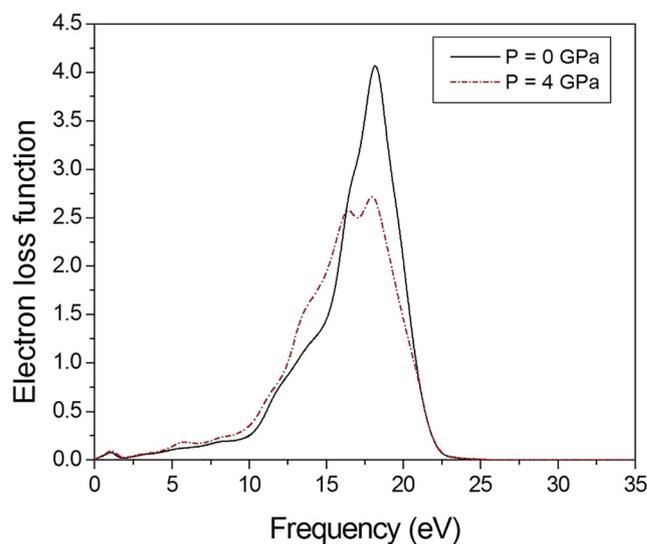
**Fig. 6** Optical absorption coefficient spectrum for zinc blende MnTe at zero pressure and under 4 GPa pressure



**Fig. 7** Optical conductivity spectrum for zinc blende MnTe at zero pressure and under 4 GPa pressure

of 4 GPa leads to the decrease of the optical conductivity. The effect seems to be more important in the photon energy range 5–10 eV. The decrease of the optical conductivity under applied pressure suggests the decrease of the rate at which electrons absorb incident photons for a given energy.

The energy loss of fast electrons traversing in a semiconductor material is described by the energy loss function. For that purpose, the electron energy loss function for zinc blende MnTe at zero pressure and under 4 GPa pressure has been computed. Our results are shown in Fig. 8. In these spectra, one can note peaks that represent the



**Fig. 8** Electron energy loss spectrum for zinc blende MnTe at zero pressure and under 4 GPa pressure

characteristic associated with the plasma resonance. The plasma frequency corresponds to that plasma. When pressure is applied, the plasma frequency is slightly shifted towards smaller energies and the maximum of the peak is reduced followed by a change in the shape of the spectrum.

## 4 Conclusion

In summary, the structural and mechanical properties and optical spectra of the MnTe semiconductor compound were investigated using the pseudopotential plane-wave method in the LDA approach. The crystal structure of MnTe was a zinc blende. Features such as lattice constant, bulk modulus and its pressure derivative, elastic constants and some of their related parameters, optical absorption coefficient, real and imaginary parts of the dielectric function, optical conductivity, and electron loss function were studied, and their dependence on hydrostatic pressure was analyzed and discussed. Our results at zero pressure were found to be in reasonably good agreement with the data reported in the literature. The mechanical behavior was examined in terms of ductility and brittleness, indicating that the material of interest behaves in a ductile manner. The generalized elastic stability criteria suggested that zinc blende MnTe is mechanically stable in the pressure range of 0–4 GPa. The influence of pressure was found to affect significantly all the properties of interest, thus giving new physical parameters.

## References

- Weidemann, R., Gumlich, H.-E., Kupsch, M., Middelman, H.-U., Becker, U.: *Phys. Rev. B* **45**, 1172 (1992)
- Abramof, E., Faschinger, W., Sitter, H., Pesek, A.: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 49 (1994)
- Gonzalez Szwacki, N., Przeździecka, E., Dynowska, E., Bogusawski, P., Kossut, J.: *Acta Phys. A* **106**, 233 (2004)
- Djemia, P., Roussigné, Y., Stashkevich, A., Szuszkiewicz, W., Gonzalez Szwacki, N., Dynowska, E., Janik, E., Kowalski, B.J., Karczewski, G., Boguslawski, P., Jouanne, M., Morhange, J.F.: *Acta Phys. Pol., A* **106**, 239 (2004)
- Krause, M., Bechstedt, F.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 1963 (2013)
- Bouarissa, N., Gueddim, A., Siddiqui, S.A., Boucenna, M., Al-Hajry, A.: *Superlattice. Microst.* **72**, 319 (2014)
- Ueda, Y., Sato, H., Taniguchi, M., Happo, N., Mihara, T., Namatame, H., Mizokawa, T., Fujimori, A.: *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 8607 (1994)
- Neitzel, U., Bäumer, K.: *Phys. Status Solidi B* **129**, 707 (1985)
- Allen, J.W., Lucovsky, G., Mikkelsen Jr., J.C.: *Solid State Commun.* **24**, 367 (1977)
- Kunitomi, N., Hamaguchi, Y., Anzai, S.: *J. Phys.* **25**, 568 (1964)
- Franzen, H., Sterner, C.: *J. Solid State Chem.* **25**, 227 (1978)
- Ozawa, K., Anzai, S., Hamaguchi, Y.: *Phys. Lett.* **20**, 132 (1966)
- Giebultowicz, T.M., Klosowski, P., Samarth, N., Luo, H., Furdyna, J.K., Rhyne, J.J.: *Phys. Rev. B* **48**, 12817 (1993)
- Johnston, W.D., Sestrich, A.E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19**, 229 (1961)
- Durbin, S.M., HanSungki, J., Kobayashi, O.M., Menke, D.R., Gunshor, R.L., Fu, Q., Pelekanos, N., Nurmikko, A.V., Li, D., Gosvales, J., Otsuka, N.: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2087 (1989)
- Giebultowicz, T.M., Klosowski, P., Samarth, N., Luo, H., Furdyna, J.K., Rhyne, J.J.: *Phys. Rev. B* **48**, 12817 (1993)
- Buschert, J.R., Peiris, F.C., Samarth, N., Luo, H., Furdyna, J.K.: *Phys. Rev. B* **49**, 4619 (1994)
- Janik, E., Dynowska, E., Back, M.J., Leszczynski, M., Szuszkiewicz, W., Wojtowicz, T., Karczewski, G., Zakrzewski, A.K., Kossut, J.: *Thin Solid Films* **267**, 74 (1995)
- Holzappel, W.B.: *Rep. Prog. Phys.* **59**, 29 (1996)
- Badding, J.V.: *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 631 (1998). and references cited therein
- Ackland, G.J.: *Rep. Prog. Phys.* **64**, 483 (2001). and references therein
- Yin, M.T., Cohen, M.L.: *Phys. Rev. B* **25**, 7403 (1982)
- Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., Joannopoulos, J.D.: *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992)
- Bouarissa, N.: *Mater. Chem. Phys.* **65**, 107 (2000)
- Bouarissa, N.: *Europ. Phys. J. B* **26**, 153 (2002)
- Bouarissa, N.: *Phys. B* **406**, 2583 (2011)
- Daoud, S., Bioud, N., Bouarissa, N.: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **31**, 124 (2015)
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., Refson, K., Payne, M.C.: *Z. Krist.* **220**, 567 (2005)
- Vanderbilt, D.: *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990)
- Ceperley, D.M., Alder, B.J.: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- Perdew, J.P., Zunger, A.: *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976)
- Fischer, T.H., Almlof, J.: *J. Phys. Chem.* **96**, 9768 (1992)
- Milman, V., Warren, M.C.: *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 241 (2001)
- Reuss, A., *Angew. Z.: Math. Mech.* **9**, 49 (1929)
- Voigt, W.: *Lehrbuch der Kristallphysik.* Teubner, Leipzig (1928)
- Hill, R.: *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952)
- Hill, R.: *J. Mech. Phys. Solids* **11**, 357 (1963)
- Birch, F.: *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952)
- Birch, F.: *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978)
- Pugh, S.F.: *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954)
- Gueddim, A., Zerroug, S., Bouarissa, N.: *J. Lumin.* **135**, 243 (2013)
- Khan, M.A., Bouarissa, N.: *Optik* **124**, 5095 (2013)

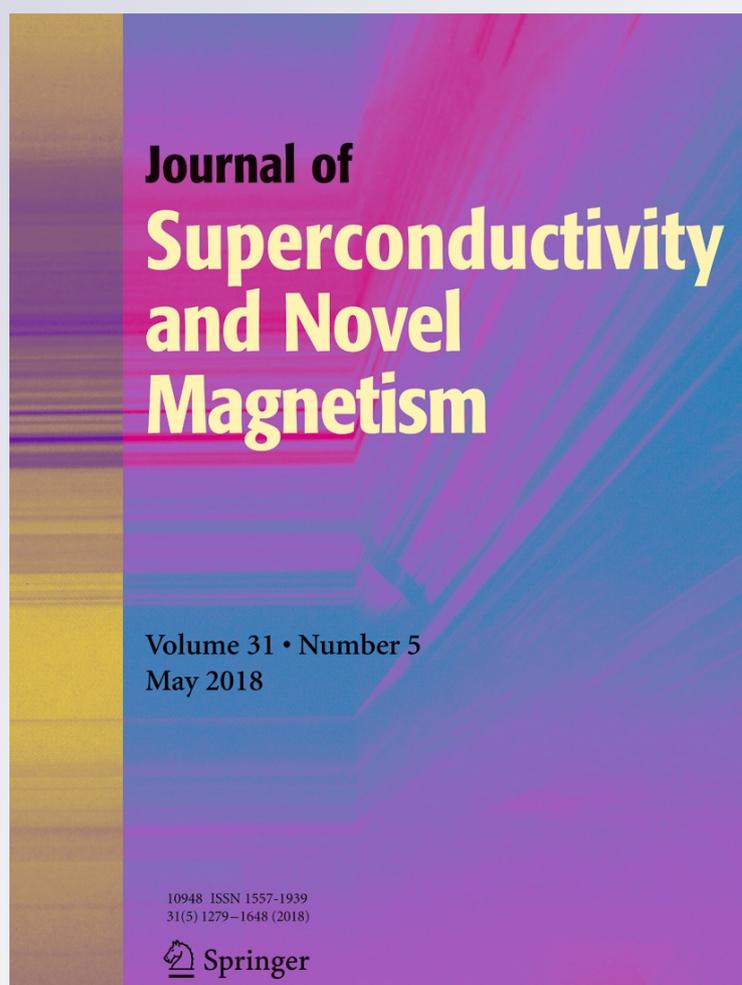
# *First-Principles Study of Pressure Dependence of Optical Spectra of MnS*

**Abdelghani Khaldi, Nadir Bouarissa &  
Laurent Tabourot**

**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**  
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939  
Volume 31  
Number 5

J Supercond Nov Magn (2018)  
31:1643-1647  
DOI 10.1007/s10948-017-4377-x



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# First-Principles Study of Pressure Dependence of Optical Spectra of MnS

Abdelghani Khaldi<sup>1</sup> · Nadir Bouarissa<sup>2</sup> · Laurent Tabourot<sup>3</sup>Received: 22 September 2017 / Accepted: 6 October 2017 / Published online: 14 October 2017  
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

**Abstract** MnS is a semiconductor material that can be used in solar cell coatings as window/buffer material and in many other applications. The present contribution deals with the optical properties of MnS in the zinc-blende structure using ab initio calculations within the generalized gradient approximation. Features such as dielectric function, refractive index, reflectivity, optical absorption, conductivity, and electron loss function spectra have been reported and their pressure dependence has been examined and discussed. The information gathered from the present study can be useful for photovoltaic applications.

**Keywords** Optical properties · MnS · Pressure · Ab initio

## 1 Introduction

Bulk Mn chalcogenides including S, Se, and Te have attracted much attention due to their interesting optical, transport, and magnetic properties [1–4]. Manganese sulfide (MnS) is one of these materials which crystallizes in either the cubic structure (NaCl or zinc-blende) or in the hexagonal structure (NiAs) [1]. All Mn chalcogenides can

be stabilized artificially in the zinc-blende structure either by alloying with II–VI type semiconductors or by epitaxial growth [1]. Nevertheless, MnS was grown in the cubic zinc-blende structure ( $\beta$ -MnS) in bulk [1]. The material can be used in many applications which include blue green emitters, solar cell coatings as window/buffer material, and as an optoelectronic material for short wavelength [2].

The optical properties of semiconducting materials play an important role in the determination of their optoelectronic properties for devices. The MnS optical properties have also raised considerable interest in protobiology [5]. Very recently, MnS has been employed as an electrode material in Li-ion batteries [6, 7] and as a supercapacitor material [8, 9] demonstrating thus interesting energy-related applications.

The study of various properties of materials under pressure has been of great interest both theoretically and experimentally [10–15]. This is due to the developments of the diamond-anvil technique on one side, and the range extension for x-ray measurements under static pressures on the other side. Besides, the development of computers has made it possible to deal with first-principle calculations for studying the variation in the properties of materials as pressure is changed. This provides useful complementary data to the experimental investigations.

Although there exists some theoretical and experimental studies on physical properties of MnSe and MnTe materials [1, 3, 4], there has been relatively only a little work on the fundamental properties of MnS [2]. For that purpose, the present work reports on the optical properties of MnS in the zinc-blende structure and their hydrostatic pressure dependence for pressures covering the full stability range of the zinc-blende structure. The calculations are performed using first-principle pseudopotential calculations within the generalized gradient approximation (GGA).

✉ Nadir Bouarissa  
n.bouarissa@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Materials and Electronic Systems (LMSE), University of Mohamed El Bachir El Ibrahimi, 34000, Bordj Bou Arreridj, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Materials Physics and its Applications, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

<sup>3</sup> Université Savoie Mont Blanc, SYMME, 74000 Annecy, France

## 2 Computational Method

All the calculations performed in this work are based on a pseudopotential plane-wave method using the CASTEP code [16]. The interaction between valence electrons and ion cores of Mn and S is treated using the Vanderbilt-type ultra-soft pseudopotentials [17]. The exchange correlation term is treated within the GGA of Perdew et al. [18].

The plane wave cutoff energy is set to be 400 eV. The Monkhorst and Pack  $k$  point meshes [19] are used in order to perform the Brillouin zone integrations with a  $12 \times 12 \times 12$  special  $k$  points mesh. The Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimization technique as reported in ref. [20] is used so as to optimize geometries of MnS. The spin polarization of the material under study is taken into consideration in the present calculation. As far as the electronic minimization is concerned, the electronic occupation is smeared with a smearing width of 0.1 eV using a Gaussian scheme.

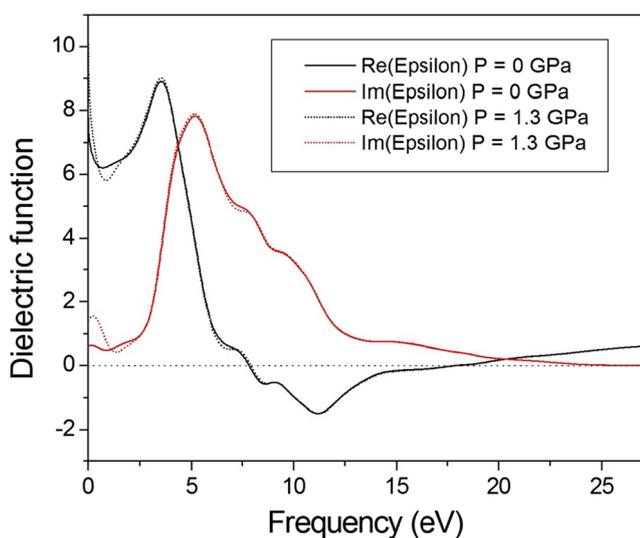
The tolerances for the geometry optimization are taken in such a way that the difference in the total energy is within  $5 \times 10^{-6}$  eV/atom, the maximum ionic Hellmann-Feynman force is within 0.01 eV/Å.

## 3 Results and Discussion

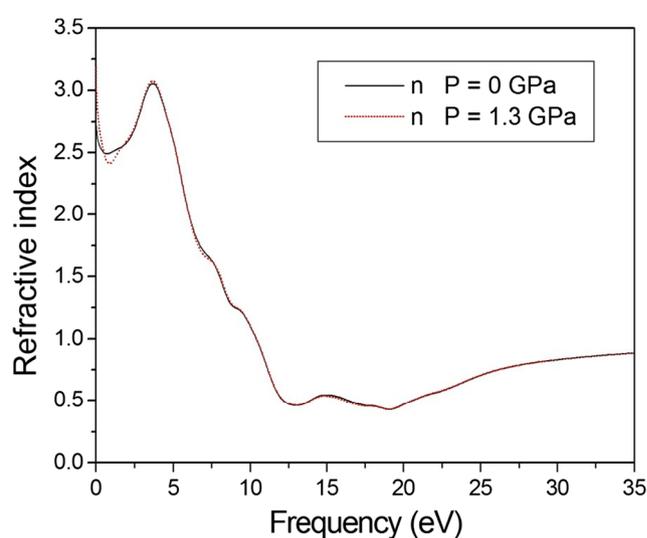
The optical response function which includes both the real  $\varepsilon_1(E)$  and imaginary  $\varepsilon_2(E)$  parts of the dielectric function, for zinc-blende MnS at zero and under 1.3 GPa, where  $E$  is the photon energy, is displayed in Fig. 1. Analysis of the  $\varepsilon_1(E)$  and  $\varepsilon_2(E)$  curves show that both quantities of interest behave in a similar manner. The main peak of  $\varepsilon_1(E)$  is at

$E = 3.50$  eV, whereas that of  $\varepsilon_2(E)$  occurs at  $E = 5.20$  eV. The latter comes from transitions at the  $M$  point. The maximum of  $\varepsilon_1(E)$  is generally close to the absorption edge. It is followed by regions that have tendencies for reduced intensity. Khan and Bouarissa [21] have reported the same trend for ZnS compound semiconductor using first-principle calculation based on molecular dynamics simulation. Pronounced peaks are following the main peaks. These peaks are essentially attributed to the optical transitions. Upon compression (i.e., at pressure of 1.3 GPa), the positions of the peaks are slightly shifted, but their shape remains almost the same. This small shift of zero-pressure positions under compression involves transition between the valence and conduction bands. By observing the general shape of  $\varepsilon_1(E)$  at a pressure of 1.3 GPa, one may suggest that the resonant frequency is not significantly affected by pressure and hence, the average bonding-anti-bonding separation energy level in zinc-blende MnS is not highly affected by pressure of 1.3 GPa. As a matter of fact, applied pressure will increase the ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) direct band gaps which leads to a shift of the position of all critical points. This happens with an increase or a decrease of energy comparative to that at zero pressure.

The refractive index ( $n$ ) is an important fundamental parameter in device design [22–25]. The computed  $n(E)$  spectrum for MnS at 0 and 1.3 GPa pressures is shown in Fig. 2. Note that at zero pressure, there is an appearance of peaks which originated from the excitonic transitions that occurs at the  $E_0$  edges. The peaks are only slightly affected by pressure of 1.3 GPa where a weak shift can be observed. This may be attributed to the small change in the band gap energy at a pressure of 1.3 GPa as compared to that at zero pressure. Excitonic effects are reported to have the tendency



**Fig. 1** Real and imaginary parts of the dielectric function spectra for zinc-blende MnS at zero and under 1.3 GPa pressures

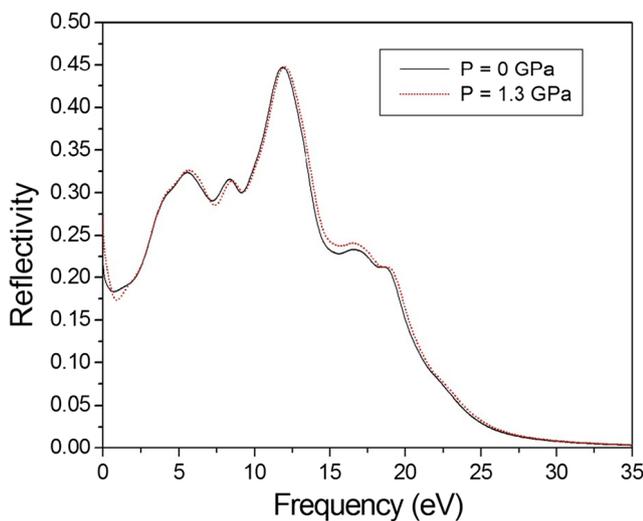


**Fig. 2** Refractive index spectrum for zinc-blende MnS at zero and under 1.3 GPa pressures

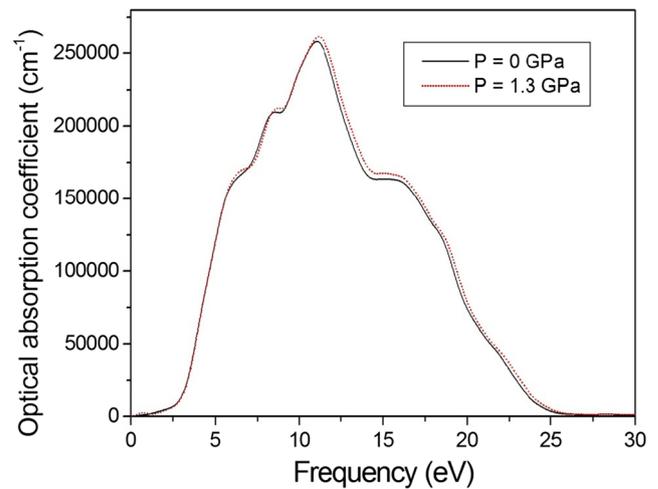
to increase the oscillator strength at both  $M_0$  and  $M_1$  points [26, 27]. The strongest peak in  $n(E)$  spectrum is related essentially to the 2D exciton transition ( $E_1$ ). Upon compression of 1.3 GPa, this peak is only slightly shifted and hence, the 2D exciton transition ( $E_1$ ) in MnS is not significantly affected by a pressure of 1.3 GPa. At zero pressure, our findings predict a value of 2.75 for the static refractive index of MnS in the zinc-blende structure.

The knowledge of the complex dielectric function  $\varepsilon(E)$  allows one to derive another measurable quantity, the reflectivity spectrum. Our results for MnS at 0 and 1.3 GPa pressures are plotted in Fig. 3. Note that the maximum of the reflectivity has a value of about 44.7% and occurs at around  $\hbar\omega = 12$  eV. The peak at this point is related to the interband transitions that are modified by excitonic effects. Generally, the lowest frequency region is dominated by a structure that originates from the energy band gap at  $\Gamma$  point which is of type  $M_0$ . At higher frequency region, the peaks become broader and are due to interband transitions. The width of these peaks is due to phonon-phonon scattering. The latter damps the vibrations. Applied pressure of 1.3 GPa leads to a slight shift of the reflectivity spectrum towards higher frequencies (energies) with a general tendency of the reflectivity peaks to become higher. Nevertheless, the reflectivity spectrum shape remains almost the same.

Before it is absorbed, the light of a given wavelength penetrates for a certain distance into the material. This distance can be determined by a physical parameter that is called the optical absorption coefficient. In the present paper, this coefficient has been computed with photon energy in zinc-blende MnS at zero pressure and under pressure of 1.3 GPa. Our results are illustrated in Fig. 4. Note that at zero pressure, the optical absorption coefficient increase with



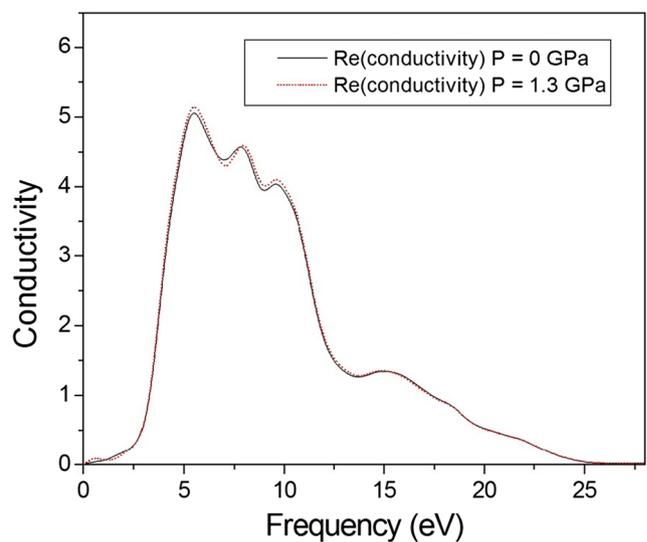
**Fig. 3** Reflectivity spectrum for zinc-blende MnS at zero and under 1.3 GPa pressures



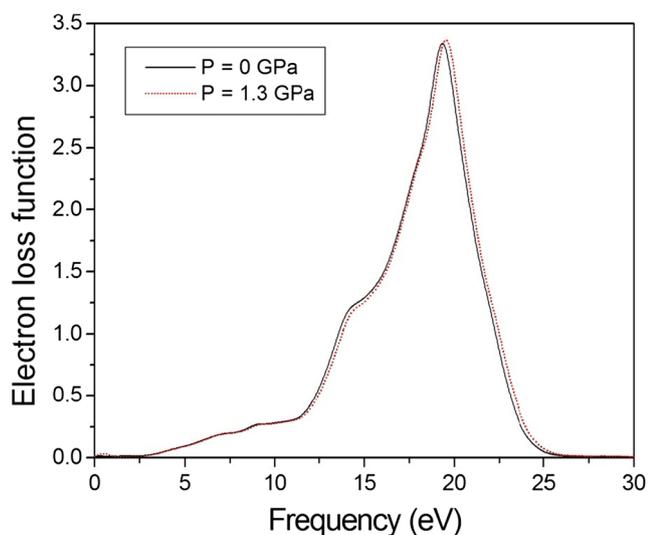
**Fig. 4** Optical absorption coefficient spectrum for zinc-blende MnS at zero and under 1.3 GPa pressures

increasing the photon energy up to about 11 eV, then it decreases and vanishes for photon energy beyond 25 eV. Applied pressure of 1.3 GPa leads to a slight shift of the optical absorption coefficient spectrum. From the quantitative point of view, the change in optical absorption coefficient as shown in Fig. 4 (dotted curve) depends on the energy of the absorbed light.

The optical conductivity is a good probe for the determination of the electronic characteristics of semi conducting materials [28]. For that purpose, the optical conductivity spectra of MnS at zero and under 1.3 GPa pressures as a function of the photon energy are shown in Fig. 5. As can be seen from this figure, the optical conductivity has a strong dependence on the photon wavelength (energy). Its maximum is reached for a photon energy around 5.50 eV. When



**Fig. 5** Optical conductivity spectrum for zinc-blende MnS at zero and under 1.3 GPa pressures



**Fig. 6** Electron energy loss spectrum for zinc-blende MnS at zero and under 1.3 GPa pressures

the photon energy goes beyond 25 eV, the optical conductivity vanishes. Upon compression of 1.3 GPa, the conductivity seems to increase very slightly. Nevertheless, the general shape of the spectrum remains similar to that at zero pressure. Thus, the rate of absorption of incident photons by electrons for a given energy is expected to be almost the same.

Figure 6 displays the energy-loss spectrum of fast electron traversing in a MnS material at zero and 1.3 GPa pressures. We note the existence of peaks in these spectra. The most prominent of these peaks is identified as the plasmon peak. The latter is located at around an energy of 19.3 eV. In fact, a lot of the features of the dielectric function imaginary part are represented by the electron loss function. In the reflection spectrum, the electron energy loss peaks correspond to the trailing edges. Under compression of 1.3 GPa, the plasma peak is shifted towards higher frequencies (energies) and the electron loss energy seems to become larger.

#### 4 Conclusion

In conclusion, the optical properties of the MnS semiconducting material in the zinc-blende structure were studied using the pseudopotential plane-wave method in the GGA approach. The pressure dependence of quantities such as real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index, reflectivity, optical absorption, optical conductivity, and electron loss function spectra were examined and discussed. Generally, our findings at zero pressure showed a good agreement with the experimental data. The effect of hydrostatic pressure of 1.3 GPa on the studied properties

was found to shift all spectra of interest. Nevertheless, the shift was shown to be weak. The present study might be useful for photovoltaic domain.

#### References

- Spaldin, N.A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*, 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge (2011). and references therein
- Kavci, O., Cabuk, S.: First principles study of structural stability, elastic and dynamical properties of MnS. *Comput. Mater. Sci.* **95**, 99–105 (2014)
- Zhou, W., Wu, S., Li, S.: Relative stability, electronic structure, and magnetism of MnSe in rocksalt and zinc-blende structures. *J. Magn. Magn. Mater.* **395**, 166–172 (2015)
- Khalidi, A., Ghodbane, H., Bouarissa, N., Daoud, S., Rouabah, Z., Tabourot, L.: Zinc-blende MnTe under pressure: Structural, mechanical, and optical properties from ab initio calculation. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30**, 1533–1538 (2017)
- Zhang, X.V., Martin, S.T., Friend, C.M., Schoonen, M.A.A., Holland, H.D.: Mineral-assisted pathways in prebiotic synthesis: photoelectrochemical reduction of carbon (+IV) by manganese sulfide. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 11247–11253 (2004)
- Lee, S.M., Lee, J.-K., Kang, Y.C.: Electrochemical properties of hollow-structured MnS-carbon nanocomposite powders prepared by a one-pot spray pyrolysis process. *Chem. Asian J.* **9**, 590–595 (2014)
- Ha, D.-H., Ly, T., Caron, J.M., Zhang, H., Fritz, K.E., Robinson, R.D.: A general method for high-performance Li-ion battery electrodes from colloidal nanoparticles without the introduction of binders or conductive-carbon additives: The cases of MnS, Cu<sub>2-x</sub>S, and Ge. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **7**, 25053–25060 (2015)
- Tang, Y., Chen, T., Yu, S.: Morphology controlled synthesis of monodispersed manganese sulfide nanocrystals and their primary application in supercapacitors with high performances. *Chem. Commun.* **51**, 9018–9021 (2015)
- Chen, T., Tang, Y., Qiao, Y., Liu, Z., Guo, W., Song, J., Mu, S., Yu, S., Zhao, Y., Gao, F.: All-solid-state high performance asymmetric supercapacitors based on novel MnS nanocrystal and activated carbon materials. *Sci. Rep.* **6**, 23289 (2016)
- Holzappel, W.B.: Physics of solids under strong compression. *Rep. Prog. Phys.* **59**, 29–90 (1996). and references therein
- Badding, J.V.: High-pressure synthesis, characterization, and tuning of solid state materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 631–658 (1998). and reference therein
- Bouarissa, N.: The effect of hydrostatic pressure on the electronic and optical properties of InP. *Solide-State Electron.* **44**, 2193–2198 (2000)
- Benmakhlof, F., Bouarissa, N.: Pressure dependence of optoelectronic properties in ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. *Intern. J. Mod. Phys. B* **20**, 4807–4820 (2006)
- Liu, Z.X., Goñi, A.R., Syassen, K., Siegle, H., Thomsen, C., Schöttker, B., As, D.J., Schikora, D.: Pressure and temperature effects on optical transitions in cubic GaN. *J. Appl. Phys.* **86**, 929–934 (1999)
- Saib, S., Bouarissa, N., Rodríguez-Hernández, P., Muñoz, A.: First-principles study of high-pressure phonon dispersions of wurtzite, zinc-blende, and rocksalt AlN. *J. Appl. Phys.* **103**, 013506-1-013506-8 (2008)
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.I.J., Refson, K., Payne, M.C.: First principles methods using CASTEP. *Z. Krist.* **220**, 567–570 (2005)

17. Vanderbilt, D.: Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892–7895 (1990)
18. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)
19. Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev.* **B13**, 5188–5192 (1976)
20. Fischer, T.H., Almlöf, J.: General methods for geometry and wave function optimization. *J. Phys. Chem.* **96**, 9768–9774 (1992)
21. Khan, M.A., Bouarissa, N.: Optical and energy-loss spectra of ZnS from ab initio molecular dynamics simulation: temperature effect. *Optik* **124**, 5095–5098 (2013)
22. Ozaki, S., Adachi, S.: Optical constants of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  ternary alloys. *J. Appl. Phys.* **75**, 7470–7475 (1994)
23. Suzuki, K.I., Adachi, S.: Optical constants of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}$  Se ternary alloys. *J. Appl. Phys.* **83**, 1018–1022 (1998)
24. Bouarissa, N.: Energy gaps and refractive indices of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . *Mater. Chem Phys.* **72**, 387–394 (2001)
25. Ravindra, N.M., Ganapathy, P., Choi, J.: Energy gap-refractive index relations in semiconductors—an overview. *Infrared Phys. Technol.* **50**, 21–29 (2007)
26. Yu, P.Y., Cardona, M.: *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag, Berlin (1996)
27. Gueddim, A., Zerroug, S., Bouarissa, N.: Optical characteristics of  $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$  alloys from first-principles calculations. *J. Lumin.* **135**, 243–247 (2013)
28. Bouarissa, N., Gueddim, A., Siddiqui, S.A., Boucenna, M., Al-Hajry, A.: First-principles study of dielectric properties and optical conductivity of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . *Superlatt. Microstruct.* **72**, 319–324 (2014)



# Phase transition, mechanical stability and optical response of MnSe: Pressure effect



Abdelghani Khaldi<sup>a</sup>, Nadir Bouarissa<sup>b,\*</sup>, Hatem Ghodbane<sup>c</sup>, Laurent Tabourot<sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Laboratory of Materials and Electronic Systems (LMSE), University of Mohamed El Bachir El Ibrahimi, 34000, Bordj Bou Arreridj, Algeria*

<sup>b</sup> *Laboratory of Materials Physics and Its Applications, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria*

<sup>c</sup> *Laboratoire de Modélisation des Systèmes Energétiques (LMSE), Université de Biskra, 07000, Biskra, Algeria*

<sup>d</sup> *Université Savoie Mont Blanc, SYMME, F-74000 Annecy, France*

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Phase transition  
Elastic properties  
Mechanical stability  
Optical spectra  
MnSe  
Pressure

## ABSTRACT

We investigate the structural phase transition, elastic constants and their related mechanical properties, stability and optical response of zinc-blende MnSe by the pseudopotential plane-wave method within the generalized gradient approximation using different parameterizations. At zero pressure, our findings show generally a reasonably good accord with available data reported in the literature. Nevertheless, in most cases, our results are predictions. The transition pressure from zinc-blende phase to NaCl phase is found to occur at pressure of 1 GPa. The mechanical stability criteria are fulfilled for all pressures being considered in the present work. All features of interest are affected by the presence of pressure leading to new physical properties of the material in question.

## 1. Introduction

The present work investigates the phase transition, mechanical properties and optical spectra of MnSe under hydrostatic comparison. The aim of the current contribution is to show to what extent the pressure affects the features of interest. To our knowledge, this is the first time such properties have been examined under pressure effect.

Manganese selenide is an inorganic compound with the chemical formula MnSe. It possesses unique magnetic and magneto-optical properties [1–3] with a large magnetic moment [4,5]. Similarly to other manganese chalcogenides such as  $\alpha$ -MnS and MnTe, the material in question is anti-ferromagnetic at low temperatures (80–343 K) [6]. Thus, MnSe is an important functional semiconductor material that can be used to fabricate dilute magnetic semiconductors [7–9] and rechargeable battery electrodes [10]. Furthermore, the material of interest has been reported to be a good candidate for the realization of the new topological magneto-electric effect [5,11,12]. In its bulk form, MnSe is a wide band-gap semiconductor that can be found in several forms [13].

High pressure has proven to be extremely efficient tool for investigating new materials and hence studies of semiconductor materials under pressure effect have become a focus area in materials science and condensed matter physics [14–22]. Pressure is a variable which includes physical and chemical changes comparable to the more familiar effects of temperature [23,24]. As a matter of fact, the application of

external hydrostatic pressure to solid materials leads to an uniform deformation of the crystal lattice which modifies the electronic band structure and its related fundamental properties of the material under investigation. Some fundamental properties of manganese chalcogenides under pressure have been reported very recently in the literature [25,26]. Nevertheless, only a limited studies have been reported for the fundamental properties of MnSe semiconductor compound material [5,6]. Moreover, to the best of the author's knowledge, no data have been reported for the fundamental properties of MnSe under compression. For that, further investigation of fundamental properties of MnSe under hydrostatic compression are needed for eventual technological applications. This has prompted us to study the structural, elastic and optical properties of MnSe in the zinc-blende structure at zero and under hydrostatic pressure. The calculations are performed using a pseudopotential plane-wave method as implemented in the CASTEP code. More details about the method of calculations are given in section 2.

## 2. Numerical treatment

In the present contribution, the calculations are performed in the framework of the density functional theory (DFT) as implemented in the CASTEP code [27]. The interactions of valence electrons with ion cores for Mn(3d5, 4s2) and Se(4s2, 4p4) are described using the Vanderbilt-type ultra-soft pseudopotentials [28]. The exchange and

\* Corresponding author.

E-mail address: [n\\_bouarissa@yahoo.fr](mailto:n_bouarissa@yahoo.fr) (N. Bouarissa).

correlation potential is treated within the generalized gradient approximation (GGA) as parametrized by Perdew et al. (GGA-PBE) [29], Wu and Cohen (GGA-WC) [30] and Perdew et al. (GGA-PBESol) [31].

For the plane wave basis set, the cut-off is set to be 400 eV. The Brillouin zone integrations are performed using the Monkhorst and Pack  $k$ -point meshes [32] with a  $12 \times 12 \times 12$  special  $k$ -points mesh. These parameters have achieved the convergence for both the total energy and the elastic moduli.

The optimized geometries of MnSe semiconductor binary compound are obtained using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno minimization technique as described in Ref. [33]. Since MnSe is an important p-type semiconductor which shows various properties namely superconductivity, semi-conductivity and magnetism [34], the spin polarization is included in the calculations. As far as the electronic minimization is concerned, the electronic occupation is smeared using a Gaussian scheme with a smearing width of 0.1 eV.

The finite strain-stress method as described in Ref. [35] is used in order to determine the single-crystal elastic coefficients ( $C_{ij}$ ). The derivation of  $C_{ij}$  has allowed the determination of the polycrystalline-elastic parameters within the Voigt-Reuss-Hill approximation [36–39].

For the optimized geometry calculations, the convergence tolerance is chosen to be less than  $5 \times 10^{-6}$  eV/atom for the minimum energy, 0.01 eV/Å for the maximum force, 0.02 GPa for the maximum stress and  $5.0 \times 10^{-4}$  Å for the maximum displacement.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural parameters and phase transition pressure

The computed structural parameters, namely the relaxed lattice constant ( $a_0$ ), the unit cell volume ( $V_0$ ) and the inter-atomic bond length ( $d_0$ ) for MnSe in the zinc-blende structure are listed in Table 1. Also shown for comparison are the existing data from experiment and previous theoretical calculations. Note that our determined  $a_0$  using GGA-PBE approach is closer to experiment [40] than that calculated previously by Zhou et al. [5] using DFT calculations via the Vienna ab initio simulation package (VASP) within the GGA. Nevertheless, the use of both GGA-WC and GGA-PBESol approaches give better results as compared to experiment than that obtained by GGA-PBE. The same conclusion is drawn for  $V_0$ . The equilibrium bulk modulus ( $B_0$ ) and its first pressure derivative ( $B_0'$ ) have also been calculated. For that purpose, the total energy versus volume for the material of interest has been plotted as shown in Fig. 1. The data of Fig. 1 are then fitted to the Birch-Murnaghan equation of states [41,42]. Our results concerning  $B_0$  and  $B_0'$  are presented in Table 1 along with the theoretical results reported by Zhou et al. [5]. As regards  $B_0$ , our GGA-PBE result seems to agree well with that reported by Zhou et al. However, the use of GGA-WC and GGA-PBESol approaches give values that are overestimated with respect to those of GGA-PBE obtained in this work and that

**Table 1**

Equilibrium lattice constant ( $a_0$ ), unit cell volume ( $V_0$ ), inter-atomic bond length ( $d_0$ ), bulk modulus ( $B_0$ ) and pressure derivative of  $B_0$  ( $B_0'$ ) for zinc-blende MnSe.

$a_0$ (Å)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$d_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
5.92 <sup>a</sup>	51.96 <sup>a</sup>	2.56 <sup>a</sup>	49.78 <sup>a</sup>	5.62 <sup>a</sup>
5.85 <sup>b</sup>	50.10 <sup>b</sup>		61.76 <sup>b</sup>	5.90 <sup>b</sup>
5.85 <sup>c</sup>	49.99 <sup>c</sup>		62.70 <sup>c</sup>	5.92 <sup>c</sup>
5.88 <sup>d</sup>	50.82 <sup>d</sup>		47.5 <sup>c</sup>	3.73 <sup>c</sup>
5.806 <sup>e</sup>	48.92 <sup>c</sup>			

<sup>a</sup> This work using GGA-PBE.

<sup>b</sup> This work using GGA-WC.

<sup>c</sup> This work using GGA-PBESol.

<sup>d</sup> Exp. Ref. [40].

<sup>e</sup> Theor. Ref. [5].

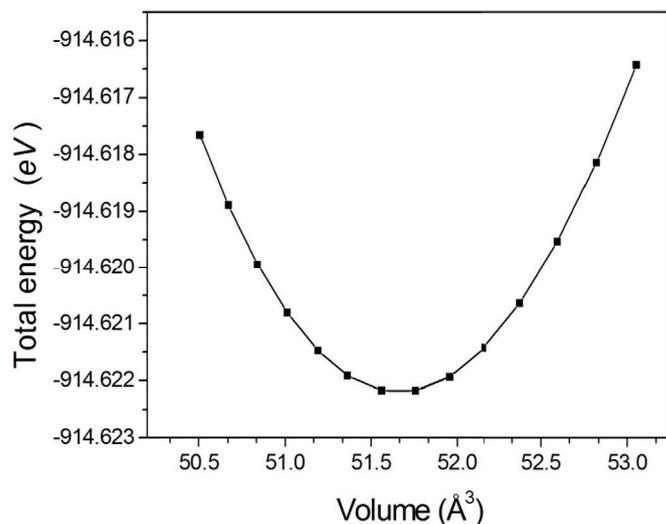


Fig. 1. Total energy versus volume for zinc-blende MnSe.

obtained by Zhou et al. [5]. As far as  $B_0'$  is concerned, our  $B_0'$  obtained using the three different approaches, i.e. GGA-PBE, GGA-WC and GGA-PBESol appears to be much larger than that obtained by Zhou et al. On the other hand, the  $B_0'$  value obtained using GGA-PBESol is larger than those of GGA-PBE and GGA-WC. In the absence of the experimental results, no comment can be ascribed to this discrepancy.

In the thermodynamic language, a phase transition is due to the free energy variation and occurs when the material structure changes. As a matter of fact, the stability of any given structure corresponds to the lowest Gibbs free energy, that is expressed as [18,43],

$$G = U + PV - TS \quad (1)$$

In Eq. (1),  $U$  is the total internal energy,  $P$  represents the pressure,  $T$  is the temperature,  $S$  represents the entropy and  $V$  is the volume.

In order to determine the phase transition pressure ( $P_t$ ), the cell parameters and atomic positions of both zinc-blende (B3) and NaCl (B1) phases are optimized at  $T = 0$  K. At this temperature, the Gibbs free energy is exactly the enthalpy, i.e. Eq. (1) becomes  $H = U + PV$ . The calculated enthalpies as a function of pressure for both B3 and B1 phases are displayed in Fig. 2. By observing Fig. 2 one can note that the Gibbs free energy for B3 phase is more negative than that of B1 phase for pressures ranging from 0 up to 1 GPa. This suggests that the B3

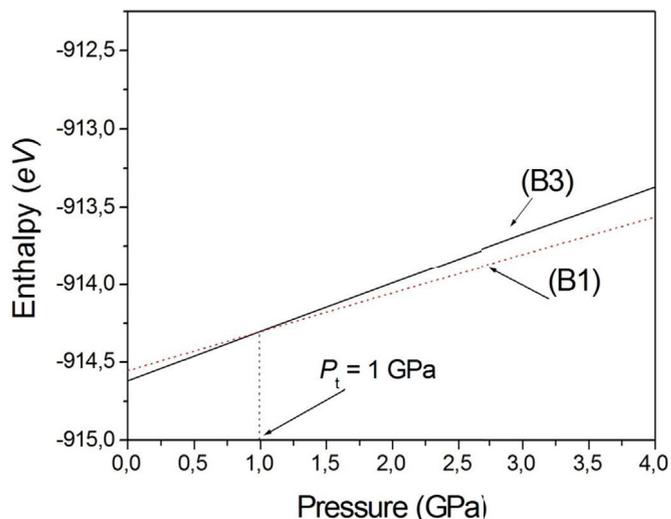


Fig. 2. Enthalpy versus pressure for zinc-blende (B1) and NaCl (B3) phases of MnSe.

phase is more stable than the B1 phase in that pressure range. Nevertheless, beyond a pressure of 1 GPa, the Gibbs free energy for B1 phase becomes more negative than that of B3 phase. This indicates that the B1 phase is more stable than B3 phase for pressures larger than 1 GPa. At a pressure of 1 GPa, the two enthalpies versus pressure curves coincide with each other. This suggests that the transition pressure ( $P_t$ ) from B3 phase to B1 phase is 1 GPa for MnSe material. In the absence of both experimental and theoretical data regarding  $P_t$ , our result is a prediction that may serve as a reference for future studies on MnSe.

### 3.2. Elastic constants and mechanical stability under pressure

The elastic properties of solid materials provide important information on the elasticity and mechanical stability of these materials. This is due to their link to various fundamental properties of materials and their association with phonon acoustic waves [44–46]. In the present contribution, the elastic constants ( $C_{ij}$ ) have been computed for the zinc-blende MnSe. As a matter of fact, for cubic crystals such as the case here, there are only three independent stiffness constants, namely  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ . At zero pressure, our results yielded values of 60.60, 46.65 and 15.85 GPa for  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ , respectively. These values are obtained when using the GGA-PBE approach. Nevertheless, the use of the GGA-WC and GGA-PBESol approaches seems to give values larger than those obtained by GGA-PBE approach as shown in Table 2. To the best of the author's knowledge, no data have been reported so far in the literature for the elastic constants of zinc-blende MnSe. Hence, our findings are predictions. The variation in  $C_{ij}$  as a function of pressure for the material of interest is illustrated in Fig. 3. We observe that all  $C_{ij}$ 's increase monotonically with raising pressure. Nevertheless, the rate of increase seems to be more important in the case of  $C_{11}$ . It should be noted that the use of different approaches for the exchange-correlation potential shows a same qualitative behavior of  $C_{ij}$ 's although their quantitative behavior is quite different.

To study the mechanical stability of the material in question, the generalized elastic stability criteria as reported in Ref. [43] have been used. Thus, the mechanical stability has been checked in terms of  $C_{ij}$ 's and pressure as follows,

$$K = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + P) > 0 \quad (2)$$

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12} - 2P) > 0 \quad (3)$$

$$G' = (C_{44} - P) > 0 \quad (4)$$

The evolution of the generalized elastic stability criteria, namely  $K$ ,  $G$  and  $G'$  as a function of pressure using the GGA-PBE approach is shown in Fig. 4. Note that both  $K$  and  $G$  parameters increase with raising pressure from 0 up to 1 GPa, whereas  $G'$  decreases with increasing pressure in the range 0–1 GPa. However, all parameters ( $K$ ,  $G$  and  $G'$ ) remain positive in the considered pressure range. This indicates that all stability criteria in the pressure range 0–1 GPa are verified and hence the material under investigation is mechanically stable in the pressure range 0–1 GPa. It is worth noting that  $G'$  decreases with increasing pressure which makes it possible to become negative beyond

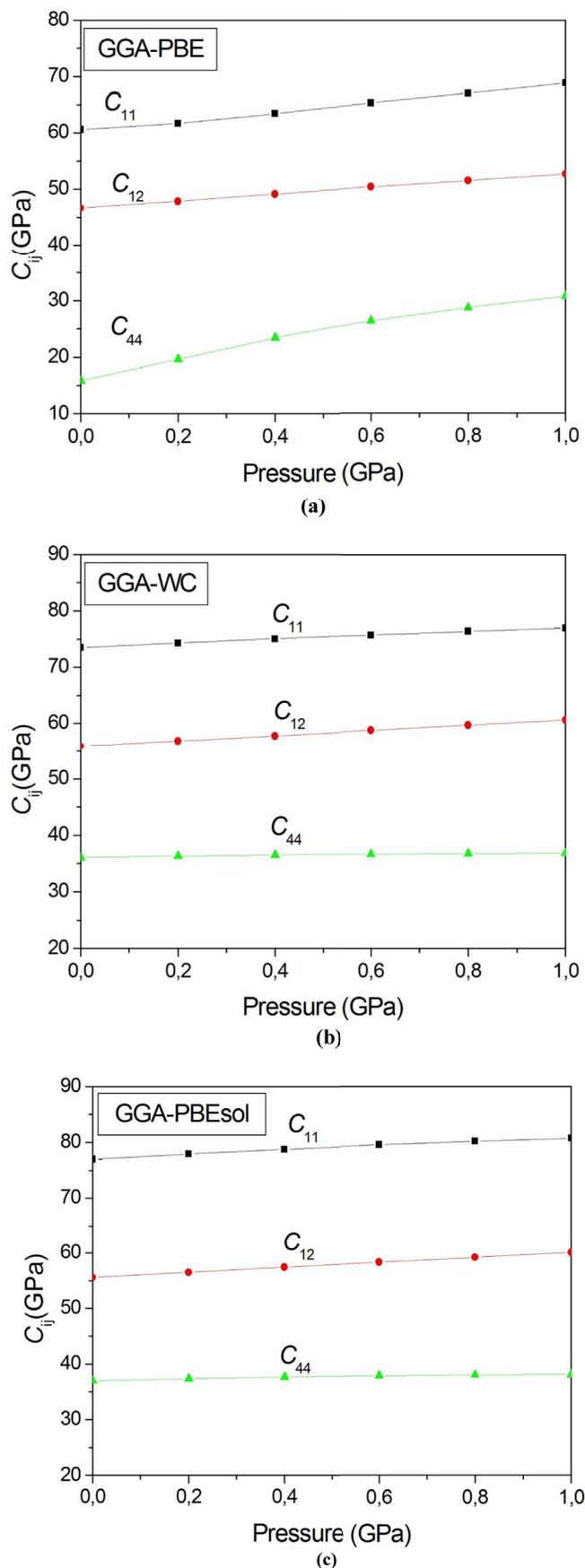
**Table 2**  
Elastic constants ( $C_{ij}$ ) of zinc-blende MnSe at zero pressure using different parameterizations for the exchange-correlation potential.

$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
60.60 <sup>a</sup>	46.65 <sup>a</sup>	15.85 <sup>a</sup>
73.52 <sup>b</sup>	55.89 <sup>b</sup>	36.04 <sup>b</sup>
76.95 <sup>c</sup>	55.57 <sup>c</sup>	36.99 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> This work using GGA-PBE.

<sup>b</sup> This work using GGA-WC.

<sup>c</sup> This work using GGA-PBESol.



**Fig. 3.** Elastic constants ( $C_{ij}$ ) versus pressure for zinc-blende MnSe (a) using GGA-PBE approach (b) using GGA-WC approach and (c) using GGA-PBESol approach.

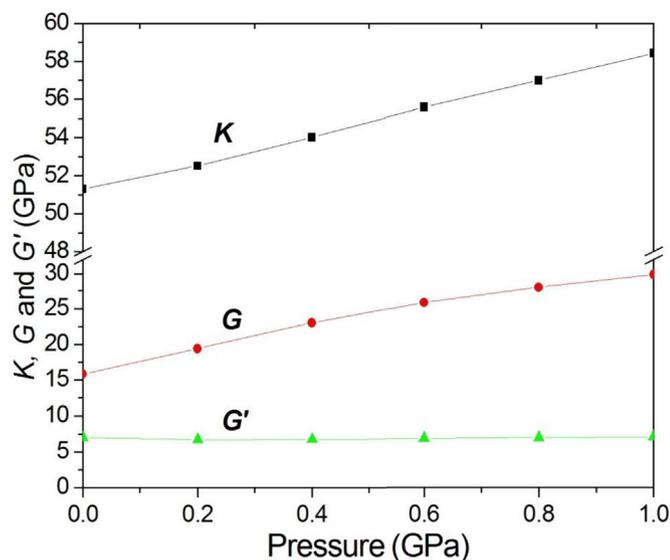


Fig. 4. Generalized elastic stability criteria versus pressure for zinc-blende MnSe.

the pressure of 1 GPa, bearing in mind that beyond this pressure the material of interest transforms from the zinc-blende phase into the NaCl phase, which is still cubic (the generalized elastic stability criteria remain the same). In this case one may expect a mechanical instability of MnSe. The same conclusion is expected when using the other approaches, namely GGA-Wc and GGA-PBEsol.

### 3.3. Optical properties and pressure effect

The imaginary part of the dielectric function for zinc-blende MnSe is determined following the same methodology as that described in Ref. [47] and then the real part of the dielectric function is evaluated from the imaginary part by the Kramers-Kronig relationship. Our results at zero and under 1 GPa pressure are shown in Fig. 5. As well known, the imaginary part is the pandect of the optical properties for any materials [48]. Both parts, i.e. real and imaginary, of the dielectric function show almost a similar trend with some differences in details. At zero pressure, the main peak of the real part of the dielectric function occurs at a photon energy of about 3 eV, whereas that of the imaginary part

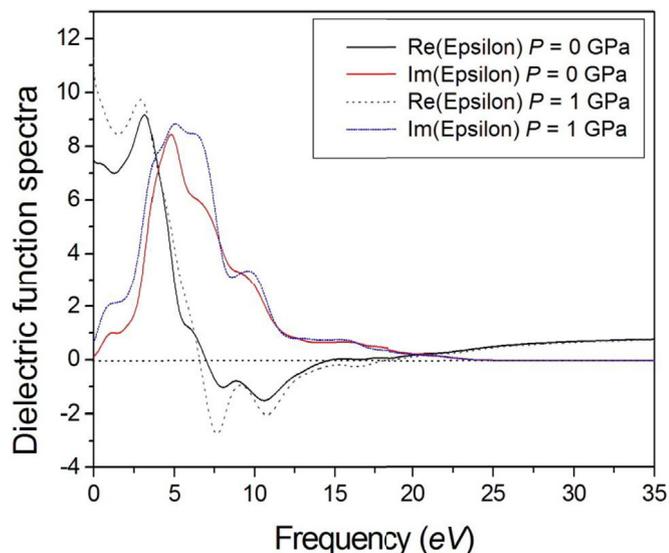


Fig. 5. Real and imaginary parts of the dielectric function spectra for zinc-blende MnSe at zero and under 1 GPa pressures.

appears at a photon energy of approximately 5.5 eV. There are three main peaks in the imaginary parts of the dielectric function plot of the zinc-blende MnSe phase at zero GPa. For smaller frequencies, the real part shows a maximum which is close to the absorption edge. There is reduced intensity regions which follow this maximum. This trend is consistent with that reported by Khan and Bouarissa [49] for ZnS using ab initio molecular dynamics simulation. Applied pressure up to 1 GPa induces an upward shift of the peaks located in the low frequency (energy) region in the real part. Nevertheless, in the high frequency region in the real part these peaks are shifted downwards. As far as the imaginary part is concerned, these peaks are shifted towards lower frequencies in the low frequency region and towards higher frequencies in the higher frequency region. The shift of these peaks under applied pressure of 1 GPa involves transition between the valence and conduction bands. The general shape of the real part is that expected for a harmonic oscillator which has a resonant frequency of about 7.5 eV in our case. The effect of pressure on both real and imaginary parts for zinc-blende MnSe seems to be more pronounced than that for zinc-blende MnS [26].

The refractive index is a useful parameter in the design and fabrication of devices for technological applications [50–53]. The calculated refractive index spectrum for zinc-blende MnSe at zero and under 1 GPa pressure is shown in Fig. 6. By observing this figure, we note that at zero pressure, a set of peaks can be seen. These peaks are originated from the excitonic transitions. Under compression of 1 GPa, the peaks are affected where they are shifted upwards in the low frequency (energy) regions and downwards in the higher frequency (energy) regions. The strongest peak in the refractive index spectrum is mainly linked to the 2D exciton transition. Applied pressure of 1 GPa shifts this peak upwards indicating that the 2D exciton transitions in zinc-blende MnSe are affected by pressure. Of particular interest, our results predict a value of about 2.70 for the static refractive index in zinc-blende MnSe. This value is predicted to increase approximately up to 3.25 when pressure of 1 GPa is applied on MnSe material.

The electronic characteristics of semiconductors can be nicely obtained using the optical conductivity as a probe [54]. Fig. 7 displays the optical conductivity spectrum for zinc-blende MnSe at zero and under 1 GPa pressures plotted against the photon frequency (energy). We observe that the optical conductivity depends strongly on the incident energy of the photons. It is more important when the energy of photons lies in the range 4–12 eV, and it vanishes for photon energies beyond the value of approximately 25 eV. Upon compression of about 1 GPa,

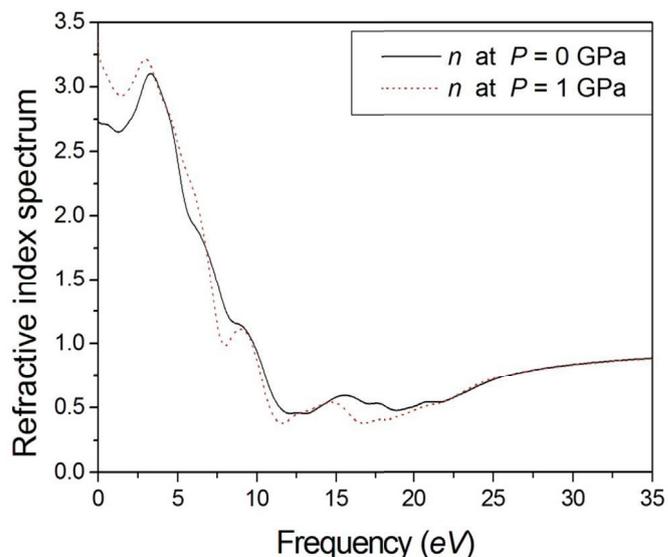


Fig. 6. Refractive index spectrum for zinc-blende MnSe at zero and under 1 GPa pressures.

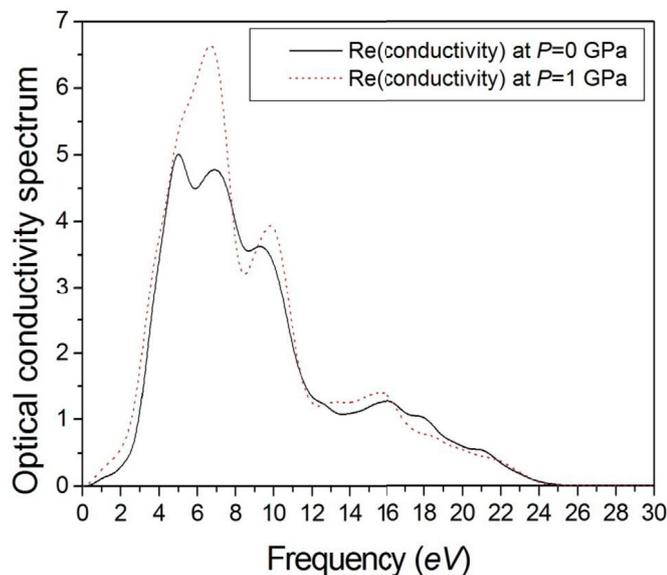


Fig. 7. Optical conductivity spectrum for zinc-blende MnSe at zero and under 1 GPa pressures.

the optical conductivity increases. The increase seems to be more significant in the photon energy range 3–8 eV. The behavior of the optical conductivity under applied pressure indicates that the rate of the absorption of the incident photons by electrons increases under pressure.

#### 4. Conclusion

The structural, mechanical and optical properties of the MnSe semiconductor material in the zinc-blende structure were investigated at zero and under hydrostatic pressure up to 1 GPa. The calculations were performed using the pseudopotential plane-wave method in the GGA approach using different parameterizations such as GGA-PBE, GGA-WC and GGA-PBEsol. At zero pressure, the accord between our results and those available in the literature was found to be satisfactory. Nevertheless, in most cases our findings are predictions. To the best of the author's knowledge, this is the first time the properties of interest of zinc-blende MnSe under pressure have been studied. The transition pressure for zinc-blende phase to NaCl phase was found to occur at a pressure of 1 GPa. The material in question was found to be mechanically stable in the pressure range of 0–1 GPa. Upon compression, all features being studied in this work were found to be significantly affected suggesting thus new physical properties for the material of interest under pressure.

#### References

[1] C.N.R. Rao, K.P.R. Pisharody, *Prog. Solid State Chem.* 10 (1976) 207.

- [2] I.T. Sines, R. Misra, P. Schiffer, R.E. Schaak, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4638.
- [3] J. Zhang, J. Liu, C. Liang, F. Zhang, R. Che, *J. Alloy. Comp.* 548 (2013) 13.
- [4] R.J. Pollard, V.H. McCann, J.B. Ward, *J. Phys. C* 16 (1983) 345.
- [5] W. Zhou, S. Wu, S. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* 395 (2015) 166.
- [6] V. Thanigaimani, M.A. Angadi, *Thin Solid Films* 245 (1994) 146.
- [7] F.V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D.A. Hall, R.G. Griffin, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2532.
- [8] D.J. Norris, N. Yao, F.T. Charnock, T.A. Kennedy, *Nano Lett.* 1 (2001) 3.
- [9] O.F. Demidenko, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich, S.S. Aplesnin, L.I. Ryabinkina, O.B. Romanova, *J. Phys.: Conf. Ser.* 200 (2010) 062004.
- [10] M.Z. Xue, Z.W. Fu, *Solid State Ionics* 178 (2007) 273.
- [11] W. Luo, X.-L. Qi, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 085431.
- [12] S.V. Eremeev, V.N. Men'shov, V.V. Tugushev, P.M. Echenique, E.V. Chulkov, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 144430.
- [13] N. Moloto, M.J. Moloto, M. Kalenga, S. Govindrajou, M. Airo, *Opt. Mater.* 36 (2013) 31.
- [14] W.B. Holzapfel, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 29.
- [15] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 73 (2002) 51.
- [16] J.V. Badding, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998) 631 and reference therein.
- [17] N. Bouarissa, *Phys. Status Solidi* 231 (2002) 391.
- [18] G.J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 483 and references therein.
- [19] S. Saib, N. Bouarissa, *Phys. Stat. Phys.(b)* 244 (2007) 1063.
- [20] A.R. Degheidy, E.B. Elkenany, O. Alfrwani, *Comput. Condens. Matter* 15 (2018) 55.
- [21] N. Bouarissa, *Physica B* 406 (2011) 2583.
- [22] A.R. Degheidy, E.B. Elkenany, O.A. Alfrwani, *Silicon* 9 (2017) 183.
- [23] A.R. Degheidy, E.B. Elkenany, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2013) 1.
- [24] K. Kassali, N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 255.
- [25] A. Khaldi, H. Ghodbane, N. Bouarissa, S. Daoud, Z. Rouabah, L. Tabourot, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 30 (2017) 1533.
- [26] A. Khaldi, N. Bouarissa, L. Tabourot, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 31 (2018) 1643.
- [27] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 567.
- [28] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [30] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [31] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [32] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [33] T.H. Fischer, J. Almlöf, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768.
- [34] M.Z. Xue, Z.W. Fu, *Solid State Ionics* 178 (2007) 273.
- [35] V. Milman, M.C. Warren, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 241.
- [36] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [37] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [38] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [39] R. Hill, *J. Mech. Phys. Solid.* 11 (1963) 357.
- [40] R.M. Murray, B.C. Forbes, R.D. Heyding, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 4059.
- [41] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 57 (1952) 227.
- [42] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [43] S. Daoud, N. Bioud, N. Bouarissa, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 124.
- [44] N. Bouarissa, K. Kassali, *Phys. Status Solidi* 228 (2001) 663.
- [45] K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 16310.
- [46] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) 41.
- [47] A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa, *J. Lumin.* 135 (2013) 243.
- [48] Y.C. Cheng, X.L. Wu, J. Zhu, L.L. Xu, S.H. Li, P.K. Chu, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 073707.
- [49] M.A. Khan, N. Bouarissa, *Optik* 124 (2013) 5095.
- [50] S. Ozaki, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 7470.
- [51] K.I. Suzuki, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1018.
- [52] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 387.
- [53] N.M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, *Infrared Phys. Technol.* 50 (2007) 21.
- [54] N. Bouarissa, A. Gueddim, S.A. Siddiqui, M. Boucenna, A. Al-Hajry, *Superlattice. Microst.* 72 (2014) 319.

## Résumé

Le présent travail porte sur les études ab initio de la structure de la bande électronique et des propriétés dérivées des semiconducteurs composés magnétiques à base de Mn dans la structure zinc-blende. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode des ondes planes pseudopotentielles à la fois dans l'approximation de la densité locale et dans l'approximation du gradient généralisé. Des caractéristiques telles que les bandes interdites d'énergie, la densité d'états, la transition de phase structurale, les constantes élastiques et leurs propriétés mécaniques, la stabilité et les réponses optiques associées ont été étudiées. L'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés d'intérêt a été examiné et discuté.

À pression nulle, nos résultats montrent un bon accord raisonnablement avec ceux rapportés dans la littérature. Les critères de stabilité élastique généralisés ont montré que les matériaux en question sont mécaniquement stables dans toutes les plages de pression étudiées. La pression appliquée permet de modifier les paramètres structuraux et mécaniques et de décaler toutes les bandes électroniques et tous les spectres optiques considérés, donnant ainsi de nouvelles propriétés fondamentales aux matériaux considérés. Les informations recueillies lors de la présente étude peuvent être utiles pour les applications photovoltaïques et les nouveaux effets magnéto-électriques topologiques.

## Abstract

The present work deals with ab initio studies of electronic band structure and derived properties of Mn based magnetic compound semiconductors in the zinc-blende structure. The calculations are performed using the pseudopotential plane-wave method within both the local density approximation and the generalized gradient approximation approaches. Features such as energy band gaps, density of states, structural phase transition, elastic constants and their related mechanical properties, stability and optical responses have been investigated. The effect of hydrostatic pressure on the properties of interest has been examined and discussed.

At zero pressure, our findings show reasonably good accord with those reported in the literature. The generalized elastic stability criteria showed that the materials in question are mechanically stable in all the studied pressure ranges. Applied pressure is found to change structural and mechanical parameters and to shift all electronic bands and optical spectra under consideration, giving new fundamental properties of the materials under consideration. The information gathered from the present study can be useful for photovoltaic applications and new topological magneto-electric effects.

## ملخص

يتناول هذا العمل دراسات باستعمال حساب المبدأ الأول لبنية النطاق الإلكتروني والخصائص المشتقة لأشباه الموصلات المركبة المغنطيسية القائمة على عنصر المنغنيز Mn في بنية كبريتيد الزنك. تُجرى الحسابات باستعمال نظرية دالية الكثافة الإلكترونية إضافة إلى نظرية الكمونات الكاذبة و الأمواج المستوية باستعمال تقريبين لطاقة التبادل-الارتباط وهما تقريب الكثافة المحلية وتقريب التدرج المعمم. وقد تمت دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، البصرية و المرونية وتم التحقيق في مميزات مثل الفجوات في نطاق الطاقة، وكثافة الحالات، والانتقال المرحلي للطور، والثوابت المرنة والخواص الميكانيكية المرتبطة بها، والثبات والاستجابات البصرية. تم فحص تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على جميع الخصائص قيد الدراسة ومناقشة نتائجها.

عند الضغط المعدم، تظهر نتائجنا اتفاقاً جيداً بشكل معقول مع تلك الواردة في الأبحاث السابقة. وقد أظهرت معايير الاستقرار المرنة المعممة أن المواد المعنية مستقرة ميكانيكياً في جميع نطاقات الضغط التي تمت دراستها. يتيح الضغط المطبق تعديل المعاملات الهيكلية والميكانيكية وتحويل جميع النطاقات الإلكترونية وجميع الأطياف البصرية التي يتم النظر فيها، مما يعطي خصائص أساسية جديدة للمواد المدروسة. المعلومات التي تم جمعها في هذه الدراسة يمكن أن تكون مفيدة للتطبيقات الكهروضوئية والتأثيرات الطوبوغرافية الكهرومغناطيسية الجديدة.