

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

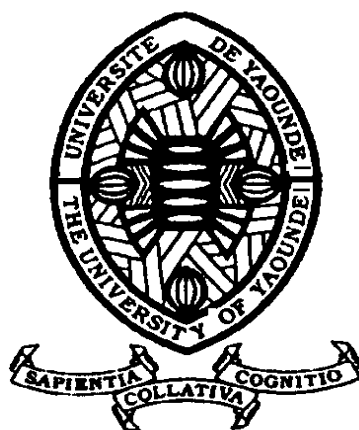
FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET
DE FORMATION DOCTORALE
EN SCIENCES TECHNOLOGIE
ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
PHYSIQUES ET APPLICATIONS

B. P. 812, Yaoundé

Email: crfd_stg@uy1.uninet.cm



REPUBLIC OF CAMEROON

THE UNIVERSITY OF
YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCES

POST GRADUATE SCHOOL
OF SCIENCES, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCES

DOCTORAL RESEARCH UNIT
AND TRAINING IN PHYSICS
AND APPLICATIONS

B. P. 812, Yaoundé

Email: crfd_stg@uy1.uninet.cm

Unité : PHYSIQUE ET APPLICATIONS

Laboratoire de Physique Nucléaire, Atomique, Moléculaire et Biophysique

**Propriétés électroniques et thermiques des composés de
type II-VI semiconducteurs de structure zincblende par
la méthode *ab-initio* et les techniques DRX et EXAFS**

Thèse

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat/PhD en Physique

Option : Physique Nucléaire, Dosimétrie et Radioprotection

Par :

TCHUIGOUA Brad Harris

Matricule : 97Z582

Master en Physique

Sous la Direction de :



THIODJIO SENDJA Bridinette,

Epouse FANDIO

Maître de Conférences

Université de Yaoundé 1

MANE MANE Jeannot

Professeur+

Université de Yaoundé 1

Année 2024



DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THESE DE
DOCTORAT/Ph.D

Nous, Professeurs, **BOYOMO ONANA Marthe** et **HONA Jacques** et Professeur **BEN-BOLIE Germain Hubert**, respectivement Examineurs et Président du jury de la thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **TCHUIGOUA Brad Harris**, Matricule **97Z582**, préparée sous la direction du Professeur **THIODJIO SENDJA Bridinette Epouse FANDIO**, intitulée « **Propriétés électroniques et thermiques des composés de type II-VI semiconducteurs de structures zincblende par la méthode *ab-initio* et les techniques DRX et EXAFS** », soutenue le **jeudi 30 janvier 2025**, en vue de l'obtention du grade de Docteur/Ph.D en Physique, spécialité Physique Nucléaire, Atomique, Moléculaire et Biophysique, option Physique Nucléaire, Dosimétrie et Radioprotection, attestons que toutes les corrections demandées par le Jury de soutenance ont été effectuées.

En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le **16 MAI 2025**

Examineurs

Pr BOYOMO ONANA Marthe

Pr HONA Jacques

Le Président du Jury

Pr BEN-BOLIE Germain
Hubert



Le Chef de Département de Physique

Le Chef de
Département

Professeur

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes parents, Monsieur feu, TCHUIDJANG Jean Bertrand et Madame
TCHUIDJANG née YONKOU Elise

Remerciements

Je rends grâce à Dieu, qui m'a donné la santé, le courage et le discernement pour mener ce travail de Doctorat/PhD jusqu'à son aboutissement.

J'adresse mes très sincères remerciements à tous les professeurs et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches. S'agissant des Professeurs :

Je remercie mon Directeur de thèse, le Professeur THIODJIO SENDJA Bridinette, Épouse FANDIO qui malgré ses multiples occupations, m'a toujours consacré son précieux temps, à me prodiguer les conseils avisés. Directives scientifiques de haut niveau, elle m'a toujours encouragé pour l'aboutissement de ce travail. Les discussions scientifiques et critiques dont elle a les secrets m'ont motivés profondément. Sa grande ouverture d'esprit m'a donné l'occasion de m'exprimer et de rédiger ce travail qui certainement est parfait par sa très grande et riche expérience.

Mes remerciements s'adressent au Professeur MANE MANE Janot qui a été le superviseur de ce travail. Je garde un grand souvenir de ses encouragements de qualité, en particulier dans la pratique de rédaction. Professeur, bien que vous ne soyez plus de ce monde, vous avez su en si peu de temps fait de moi un bon rédacteur des documents administratifs et scientifiques.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers :

Les membres du jury qui ont bien voulu malgré leurs multiples occupations, évaluer ce travail de thèse.

Monsieur WATCHING Felix, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Postes, des Télécommunications et des Technologies de l'Information et de la Communication (SUP'PTIC), qui a cru à mes capacités intellectuelles et m'a toujours encouragé à devenir la meilleure version de moi-même. Merci Monsieur le Directeur.

Mes enseignants du Département de Physique, de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, avec à sa tête le Professeur NDJAKA Jean -Marie Bienvenu, Chef de Département, pour la qualité des enseignements reçus et ses conseils.

Le Professeur BEN-BOLIE Germain Hubert, Chef du Laboratoire de Physique Nucléaire, Do-

Remerciements

simétrie et Radioprotection (PNR), pour son soutien moral, ses enseignements et ses conseils depuis mon entrée à l'Université de Yaoundé 1.

Je remercie :

Les enseignants du laboratoire de Physique Nucléaire, Dosimétrie et Radioprotection à laquelle j'appartiens. Il s'agit de : Pr. OWONO OWONO Luc Calvin, Pr. OWONO ATEBA Pierre, Pr. KWATO NJOCK Moise Godfroy, Pr. SAÏDOU ; Pr. ELE ABIAMA Patrice, Pr. BOYOMO ONANA Marthe, Pr. MVOGO Alain, Pr. HONA Jacques, . . . pour leurs enseignements de hautes qualités et leurs conseils.

Le Pr. NGUIYA Severin qui m'a tenu la main, pour mon insertion dans le domaine des enseignements professionnels du Supérieur.

Les docteurs NGA ONGODO Dieudonné et TCHANA KAMGNE Duclair pour leur assistance et leurs précieuses informations scientifiques et académiques.

Mes aînés académiques du laboratoire de Physique Nucléaire, Dosimétrie et Radioprotection pour la qualité de leur esprit d'équipe.

Mes collègues de SUP'PTIC pour leur esprit d'équipe et leurs conseils.

Je souhaite également remercier :

Les grandes familles paternelles MBA WAFEU NZOUDJI et maternelles MBA TCHUIGOUA Michel. Mafeu KWAKAM Anne épouse JOUAJO POUSSEU Georges Emmanuel pour son soutien indéfectible.

Les familles d'accueil qui m'ont toujours soutenu dans les plus durs moments de ma vie, à savoir : Les familles NGONGUE Jean Baptiste et MBA WAFEU NZOUDJI Joseph et à Douala. Les familles DIMOU Bruno, NGONGANG Isaac et JOUAJO POUSSEU George Emmanuel à Yaoundé.

Mes frères et sœurs qui m'ont toujours encouragés.

Je tiens à remercier Mlle MEKACHICK TEGAMNENG LUZ CLARITA YVAEL pour sa bienveillance et son intérêt envers mon travail, qui m'ont profondément inspiré.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à ce travail.

Abréviation

AFM : Atomic Force Microscope
AlN : Nitrure d'Aluminium
APW : Augmented Plane Wave
ASCII : American Standard Code for Information Exchange
BC : Bande de Conduction
BeO : Oxide de Beryllium
BG : Band Gap
BV : Bande de Valence
CdS : Sulfure de Cadmium
CdSe : Selenium de Cadmium
CdTe : Tellure de Cadmium
CIF : Crystallographic Information File
CMDR : Carré Moyen du Deplacement Relatif (MSDR en anglais)
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité
DOS : Density Of State
DSM-8 : Dirac Sommerfeld Maue - Module 8
ESRF : European Synchrotron radiation facility
EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure
EXTRA : EXafs TRento data Analysis
eV : electron Volt
FP-LAPW : Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave
FWHM : Full width at half maximum
GeV : Giga electron Volt
GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction
GISAXS : Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering
GGA : Generalized Gradient Approximation
GW : Gravitational Waves

Abréviation

HC : Hexagonal Compact InN : Nitrure d'Indium
KS : Kohn - Sham
LDA : Local Density Approximation
LDA +U : Local Density Approximation of Hubbard - Rooted
LSDA : Local Spin Density Approximation
LURE : Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique
MAD : Mean absolute deviation
MCX : Maryland Centrifugal Experiment MeV : Mega electron Volt
MFM : Magnetic Force Microscopy
MnS : Sulfure de Maganese
MSRD : Mean Square Relative Displacement
MT : Muftin Tins
PAW : Projector Augmented Wave
PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof
PBEsol : Perdew-Burke-Ernzerhof révisé
PDOS : Projected Density Of State
PEY : Partial electron-yield
PPMS : Physical Property Measurement System
PWSCF : Plane-Wave Self-Consistent Field
SAD : Source-Axis Distance
SRC : Synchrotron Radiation Center
STM : Scanning Tunneling Microscopy
TEM : Transmission Electron Microscopy
TEY : Total Electron-Yield
USPP : Ultra-Soft Pseudo-Potential
XAFS : X-ray Absorption Fine Structure
XAS : X-Ray Absorption Spectroscopy
XANES : X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

Abréviation

XDR : X-Ray Diffraction

ZnS : Sulfure de Zinc

ZnSe : Selenium de Zinc

ZnO : Oxyde de Zinc

ZnTe : Tellure de Zinc

Table des matières

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Abréviation	iv
Table des matières	vii
Liste des Figures	xi
Liste des Tableaux	xvi
Résumé	xviii
Abstract	xix
Introduction Générale	1
1 Revue de la littérature	5
1.1 Introduction	5
1.2 Les Semi-conducteurs II-VI et leurs alliages	6
1.2.1 Les semi-conducteurs	6
1.2.2 Les alliages semi-conducteurs	7
1.2.3 Les différents types de semi-conducteurs	8
1.3 Structures cristallines des composés ZnS et ZnSe	10
1.3.1 Structure zinc-blende	10
1.3.2 Forme Wurtzite	14
1.3.3 Structure de Bande d'énergie des composés II-VI	17
1.3.4 Densité d'Etat électronique (DOS)	20
1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory)	23
1.4.1 Equations de Kohn Sham	24

1.4.2	Approche Pseudo-Potentiel	25
1.4.3	Approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation)	29
1.5	Notions de base sur l'interaction rayonnement-matière	29
1.6	Généralité sur les Rayon X	31
1.7	Effets de l'interaction des Rayonnements avec la matière	31
1.7.1	Effet photoélectrique	32
1.7.2	Diffusion Compton	34
1.7.3	Diffusion Thomson	36
1.8	Diffraction des rayons X (DRX)	38
1.8.1	Réseau réciproque	39
1.8.2	Conditions de Laue	40
1.8.3	Loi de Bragg	41
1.8.4	Construction d'Ewald	42
1.8.5	Loi de Friedel	43
1.8.6	Facteur de structure	44
1.9	Intensité diffractée	46
1.10	Spectroscopie d'absorption des rayons X : EXAFS	47
1.10.1	Formalisme Mathématique	47
1.10.2	Le coefficient d'absorption donné par la règle d'or de Fermi	48
1.10.3	Processus inélastiques	51
1.10.4	Dynamique vibrationnelle en EXAFS	52
1.10.5	Théorie des cumulants	56
1.11	Conclusion	58
2	Matériel et Méthodes	60
2.1	Introduction	60
2.2	Méthodes <i>ab-initio</i> : par la DFT	61

2.2.1	Les Pseudo-potentiels	62
2.2.2	Méthode PAW	64
2.2.3	Code Quantum Espresso (QE)	66
2.2.4	Simulation des composés ZnS et ZnSe utilisant le code QE	68
2.3	Dispositifs de production des Rayons X	70
2.3.1	Les tubes à rayons X	70
2.3.2	Rayonnement synchrotron produit dans les anneaux de stockages	72
2.4	Dispositif expérimental en DRX	74
2.5	Acquisition des données expérimentales de diffraction des rayons X	76
2.6	Méthode de Rietveld pour le traitement des diffractogrammes	78
2.6.1	Affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld	80
2.6.2	Présentation du logiciel FullProf Suite	83
2.6.3	Affinement des diffractogrammes ZnS et ZnSe	85
2.6.4	Critère de qualité du spectre modélisé	90
2.7	Traitement des données en EXAFS	91
2.7.1	Dispositif expérimental en EXAFS	92
2.7.2	Préparation des échantillons de ZnSe et ZnS et acquisition des données EXAFS	95
2.7.3	Analyse d'amplitudes et de phases par la méthode des cumulants	105
2.8	Conclusion	107
3	Résultats et discussion	109
3.1	Introduction	109
3.2	Propriétés électroniques par calcul ab-initio	110
3.2.1	Structure de bande	111
3.2.2	Densité d'état électronique (DOS)	116
3.2.3	DOS Projétée (PDOS)	118
3.3	Structure atomique des composés ZnS et ZnSe	126

Table des matières

3.4	Propriétés thermiques des composés ZnSe et ZnS	131
3.4.1	Effet de la température sur les composés ZnS et ZnSe	132
3.4.2	Dépendance thermique des cumulants	135
3.4.3	Vibrations thermiques	138
3.4.4	Anisotropie thermique	143
3.5	Conclusion	147
	Conclusion Générale	149
	Publication issue de la Thèse	152
	Références Bibliographiques	153
	Annexes	165

Liste des Figures

1.1	Ecart énergétiques ou Bande Interdite (Gap) des : A) isolants, B) semi-conducteurs et C) métaux	7
1.2	a) Isolant, b) Création de pair électron-trou provoqué par l'agitation thermique ou le rayonnement électromagnétique suffisant.	9
1.3	Structure d'un semi-conducteur : a) à l'état isolant, b) à l'état excité	10
1.4	a) Maille élémentaire de la structure blende de Zinc (ZnS), b) Cubes d'arête $\frac{a}{2}$.	11
1.5	Projection de la Figure 1.4 a) sur le plan (x, y) : a) avec les anions S^{2-} ou S_e^{2-} sur l'origine, b) avec les cations Zn^{2+} sur l'origine	12
1.6	a) Maille élémentaire de ZnS wurtzite, b) Pseudo-maille élémentaire de ZnS wurtzite. Anions S^{2-} (boules bleues), Cations Zn^{2+} (boules oranges)	14
1.7	Structure de bande d'un semi-conducteur à gap (a) direct et (b) indirect [11]. .	18
1.8	Schéma des niveaux d'énergies de deux atomes de silicium couplés (en tenant compte uniquement des niveaux <i>s</i> et <i>p</i>).	19
1.9	Zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées (cfc) montrant les points de hautes symétries suivant la position axiale $\Gamma - X - W - K - \Gamma - L - U - W - L - K/ U - X$ en fonction de l'énergie <i>E</i> de la structure électronique. b_1, b_2 et b_3 étant des vecteurs normaux aux faces du cube de paramètre <i>a</i> [14].	19
1.10	Processus du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn Sham. . .	26
1.11	Tracée d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction.	28
1.12	Bande de Rayonnement en fonction de l'énergie en eV.	30
1.13	Shéma de classification des rayonnements.	30
1.14	Processus d'interaction d'un rayonnement avec la matière [22].	32
1.15	Processus d'effet photoélectrique	33
1.16	a) Fluorescence X et b) Désexcitation Auger [23].	34
1.17	Diffusions Compton : a) Incohérente b) cohérente.	36
1.18	Processus de Diffusion Compton.	37
1.19	Vecteurs de base du réseau direct	39

1.20 a) Montage expérimental d'enregistrement de diagrammes de Laue d'un monocristal, A : tube à rayons X, B : collimateur, C : cristal et D : film radiographique. b) Représentation bidimensionnel pour calculer la différence de marche $\Delta = \Delta_1 - \Delta_2$ entre deux rayons X voisins lors d'une diffraction à une série de points dans un cristal cubique [26].	41
1.21 Loi de Bragg, réflexion par des plans réticulaires(hkl) [28].	42
1.22 Diffraction d'Ewald.	43
1.23 Ecarts entre les points de diffraction d'Ewald sur l'écran	44
1.24 Illustration de la validité du traitement en onde plane pour 2 rayons d'atomes rétro diffuseurs [35].	51
1.25 Libre parcours moyen de l'électron en fonction de son énergie cinétique [35].	52
2.1 Procédure de génération d'un pseudopotentiel atomique.	66
2.2 (a) Structure du fichier d'entrée dans Quantum Espresso (QE), (b) Structure Cubique à Face Centré (CFC) du ZnSe les atomes de Zn sont sur les sommets et Se sont sur les centres des faces du cube.	69
2.3 Tube de CROOKES [70].	71
2.4 Tube de Coolidge [70].	72
2.5 Matérialisation d'un centre de synchrotron présentant l'extension d'une ligne de lumière [71].	73
2.6 Goniomètre de type D8 de Bruker-AXS [68].	74
2.7 Montage focalisant Bragg-Brentano.	75
2.8 Variantes des montage focalisant Bragg-Brentano a) Montage $\theta - \theta$ b) Montage $\theta - 2\theta$ [72].	75
2.9 Barre d'outils de FullProf Suite [77].	84
2.10 Schéma présentant une (a) fonction Gaussienne et (b) une fonction Lorentzienne.	87
2.11 Schéma présentant le caractère asymétrique d'un pic de diffraction de rayons X sur poudre.	88

2.12	Les diffractogrammes expérimentaux (Y_{exp} : rouge) et calculés (Y_{cal} : noir) issus du raffinement de Rietveld du système ZnSe, obtenus à une température de 300 K. La courbe bleue représente la différence ($Y_{exp} - Y_{cal}$) et les barres verticales indiquent les positions de Bragg.	90
2.13	Absorption des rayons X par un échantillon quelconque.	91
2.14	Trajectoire des électrons éjectés après collision entre les rayons X et la matière	92
2.15	Dispositif expérimental de mesure en EXAFS. Les fentes optiques laissent passer le faisceau des rayons X. Le monochromateur sélectionne une seule longueur d'onde. Deux détecteurs (chambres d'ionisation) placés avant et après l'échantillon permettent de mesurer les intensités incidente I_0 et transmise I . Les données sont stockées dans un micro-ordinateur sous forme de fichiers ASCII.	95
2.16	Etapes de préparation des échantillons du sulfure de zinc ZnS ou Séléniure de zinc ZnSe. a) Assemblage du matériau nécessaire ; b) Grammage de l'échantillon ; c) Mixage pour obtention d'un mélange homogène ; d) Plaquettes obtenues pour mesures expérimentales.	96
2.17	(a) Absorption totale mesurée (trait continu) et Victoreen (en rouge) au seuil K de Se dans ZnSe à 20° K en fonction de la longueur d'onde, (b) Absorption obtenue après suppression du Victoreen au seuil K de Se dans ZnSe à 20° K.	99
2.18	(a) Absorption mesurée après soustraction post seuil (trait continu) et absorption atomique extraite (en rouge) ; (b) Oscillations EXAFS $k\Delta\mu(k)$ au seuil K de Se dans ZnSe à 20° K, en fonction du module du vecteur d'onde du photoélectron, respectivement. $K(A^{-1} = k_{ph})$	100
2.19	Oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$ obtenues après normalisation et passage dans l'espace des vecteurs d'onde, au seuil K de Se dans ZnSe à 20° K en fonction du module du vecteur d'onde du photoélectron.	101
2.20	(a) Différentes fonctions fenêtres $W(k)$ et (b) Oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$ après l'application de la fonction fenêtre de Hanning à 10%, au seuil K du Se dans ZnSe à 20 K, en fonction du module du vecteur d'onde k du photoélectron.	103

2.21 (a) Module de la TF de $k^2\chi(k)$, en fonction de la distance interatomique; (b) Filtrage de Fourier (FF) de la première couche de coordination de Se dans ZnSe à 20 K par une fonction fenêtre de Hanning à 10%	105
3.1 Structures de bandes du ZnSe.	112
3.2 Structures de bandes du ZnS.	113
3.3 Structures de bandes et densités d'états totales du composé ZnSe	116
3.4 Structures de bandes et densités d'états totales du composé ZnS	117
3.5 Densité d'états (DOS) et de Densité Partielle d'états (PDOS) des composés (a) ZnSe et (b) ZnS.	118
3.6 Contribution de l'orbital s dans la distribution des négations dans le ZnSe	119
3.7 Contribution de l'orbital p dans la distribution des négations dans le ZnSe. . . .	120
3.8 Contribution de l'orbital d dans la distribution des négations dans le ZnSe.. . . .	120
3.9 Contribution de l'orbital s dans la distribution des négations dans le ZnS.	121
3.10 Contribution de l'orbital p dans la distribution des négations dans le ZnS.	122
3.11 Contribution de l'orbital d dans la distribution des négations dans le ZnS.	122
3.12 Structures électroniques et états d'hybridations du ZnSe.	123
3.13 Structures électroniques et états d'hybridations du ZnS.	123
3.14 Densité Total d'état (TDOS) du ZnSe.	124
3.15 Densité Total d'état (TDOS) du ZnS.	125
3.16 Structure Zinc Blende du système ZnSe [96].	127
3.17 Courbes expérimentales (Y_{exp} : rouge) et calculé (Y_{cal} : noir) du diffractogramme du raffinement Rietveld des composés a) ZnSe et b) ZnS collectés à la température de $300 \text{ }^\circ\text{K}$	128
3.18 Oscillations EXAFS ($k^2\chi(k)$) obtenues après filtrage de Fourier, au seuil K de S dans ZnS de la 1ere couche de coordination à différentes températures en fonction du module du vecteur d'onde.	133

3.19	Module de la transformée de Fourier de la fonction $k^2\chi(k)$ en fonction des distances interatomiques r_j et des différentes températures au seuil K de Se dans ZnSe	134
3.20	Module de la transformée de Fourier de la fonction $k^2\chi(k)$ en fonction des distances interatomiques r_j et des différentes températures au seuil K de S dans ZnS	135
3.21	Dépendance thermique des valeurs relatives des cumulants ΔC_1 du composé ZnSe. La ligne continue est le fit classique.	136
3.22	Dépendance thermique des valeurs relatives des cumulants ΔC_2 du composé ZnSe. La ligne continue est le fit classique.	136
3.23	Dépendance thermique des valeurs relatives des cumulants ΔC_3 du composé ZnSe. La ligne continue est le fit classique.	137
3.24	Dépendance thermique des valeurs relatives au rapport des cumulants $\frac{C_3}{2C_2}$ du composé ZnSe. La ligne continue est le fit classique.	137
3.25	MSDR parallèle (a) et perpendiculaire au seuil K du Zn	142
3.26	MSDR parallèle et perpendiculaire des composés (a) ZnSe, (b) ZnS, obtenus pour la première couche de coordination au seuil K du Se en fonction de la température.145	145
3.27	Anisotropie au sein du ZnSe pour la première couche de coordination au seuil de K du Se en fonction de la température dans la plage [20, 573]	146
3.28	Anisotropie des composés semi-conducteurs simples et binaires à 300°k en fonction de l'ionicité.	147

Liste des Tableaux

1.1	Paramètres des structures ZnS blende et ZnS wurtzite	17
2.1	Correspondance des seuils et des niveaux d'énergie utilisée en XAS	92
3.1	Ecart de bande des composés <i>II – VI</i> dans l'alliage de structure Zinc blende du réseau cubique de symbole de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ au point de haute symétrie Γ de la première zone de Brillouin	114
3.2	Ecart energetiques (<i>Gap</i>) en fonction transitions des points de haute symétrie $\Gamma - \Gamma$, $\Gamma -L$ et $L - L$ de la première zone de Brillouine dans les composés ZnSe et ZnS du groupe d'espace $F\bar{4}3m$, ((*) : Autre auteur).	114
3.3	Données issues des techniques DRX et DFT de la structure cubique à face centré	127
3.4	Rappel sur les conditions de diffraction possibles pour les systèmes cubiques . .	128
3.5	Valeurs des distances inter-recticulaires d_{hkl} et les longueurs d'onde λ pour chaque plan recticulaire obtenues par DRX	129
3.6	Paramètres structuraux des systèmes ZnSe et ZnS.	129
3.7	Plans inter-réticulaires abritant les raies les plus significatives (intensité supérieure à 2000 cd).	130
3.8	Paramètres d'ajustement du facteur EXAFS Debye-Waller pour le seuil K de Se dans le ZnSe obtenus dans la plage de température de [0 - 473 K], correspondant aux trois premières distances de liaison.	139
3.9	Paramètres d'ajustement du facteur EXAFS Debye-Waller pour le seuil K de Zn dans le ZnSe obtenus dans la plage de température de [0 - 473 K], correspondant aux trois premières distances de liaison.	139
3.10	Résultats de la fréquence et de la température d'Einstein obtenus à partir du calcul, pour les première, deuxième et troisième couches de coordination au seuil K du Zn dans le ZnSe.	140

3.11 Résultats de la fréquence et de la température d'Einstein obtenus à partir du calcul, pour les première, deuxième et troisième couches de coordination au seuil K du Se dans le ZnSe.	140
3.12 Valeurs de l'anisotropie ξ en fonction de la température $T(\check{K})$ dans le ZnSe . . .	144
3.13 Valeurs de l'anisotropie ξ en fonction de la température $T(\check{K})$ dans le ZnS. . .	144

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés électroniques et thermiques des composés ZnSe et ZnS de structure zincblende, en vue de leurs applications potentielles dans divers domaines. L'approche utilisée à cet effet combine la méthode *ab-initio*, et les techniques DRX et EXAFS. Les résultats obtenus à l'issue de la simulation des équations *ab-initio* montrent que ces matériaux ont des bandes interdites ("band gap") directes au point de haute symétrie Γ . Les valeurs des bandes interdites sont de 1,18 eV pour le ZnSe et de 2,02 eV pour le ZnS. Ces valeurs sont en bon accord avec d'autres auteurs utilisant la même méthode. Les structures de bandes et la DOS obtenues dans cette étude sont également novatrices par rapport à celles de la littérature existante. L'analyse des densités de charges révèle que le caractère ionique est plus prononcé dans le ZnS que dans le ZnSe. De même, les diffractogrammes de Bragg (DRX) montre que les pics ont la même parité, ce qui confirme que les composés ZnSe et ZnS cristallisent dans la structure zincblende. L'exploration des cumulants issues de la technique EXAFS montre une forte dépendance en température via les ajustements du modèle d'Einstein du MSDR parallèle et perpendiculaire. Cette dépendance en température affecte le mouvement des atomes, perturbant ainsi le comportement des électrons qui perdent leur direction préférentielle. Elle présente aussi une anisotropie marquée dans ces composés. En effet, l'évaluation de cette anisotropie montre que χ n'est pas égal à 1 quelle que soit la couche de coordination des composés étudiés, ce qui est conforme aux prédictions de la littérature. Les résultats obtenus contribuent aux avancées technologiques et au développement des applications dans des domaines tels que l'électronique, les énergies renouvelables, la santé.

Mots clés : Semi-conducteurs, ZnSe, ZnS, méthode *ab-initio*, DRX, EXAFS, électroniques, thermiques, anisotropie.

Abstract

This work focuses on the study of the electronic and thermal properties of ZnSe and ZnS compounds with a zincblende structure, with a view to their potential applications in various fields. The approach used combines the *ab-initio*, DRX and EXAFS methods. The results obtained from the simulation of the *ab-initio* equations show that these materials have direct band gaps at the Γ point of high symmetry. The band gap values are 1.18 eV for ZnSe and 2.02 eV for ZnS. These values differ from those reported in the literature, which are 2.7 eV for ZnSe and 3.72 eV for ZnS under the same conditions (room temperature), but are in good agreement with other authors using the same method. The band structures and DOS obtained in this study are also innovative compared with those in the existing literature. Charge density analysis reveals that the ionic character is more pronounced in ZnS than in ZnSe.

Similarly, Bragg diffractograms (DRX) show that the peaks have the same parity, confirming that the ZnSe and ZnS compounds crystallize in the zincblende structure. Exploration of cumulants using the EXAFS technique shows a strong temperature dependence in these compounds. Fits to the Einstein model of the parallel and perpendicular MSRD reveal this temperature dependence. This temperature dependence affects the movement of the atoms, thus disturbing the behavior of the electrons, which lose their preferred direction. This strong temperature dependence presents a marked anisotropy in these compounds. Indeed, evaluation of this anisotropy shows that χ is not equal to 1 whatever the coordination layer of the compounds studied, which is in line with predictions in the literature.

These results contribute to technological advances and the development of applications in fields such as electronics, renewable energies, health, etc.

Key words : Semiconductors, ZnSe, ZnS, *ab-initio* method, DRX, EXAFS, electronics, thermal, anisotropy.

Introduction Générale

Les semiconducteurs II-VI font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches ces dernières années pour des fins technologiques, c'est à dire pour leurs éventuelles applications dans les domaines de l'optoélectronique (les lasers, les lecteurs DVD, les télécommandes, les téléphones portables et autres dispositifs), dans les télécommunications et dans la fabrication des outils larges bandes. Parmi ces semiconducteurs, l'oxyde de zinc (ZnO), le sulfure de zinc (ZnS), le séléniure de zinc (ZnSe), le tellure de zinc (ZnTe), le sulfure de Cadmium (CdS), le tellure de Cadmium (CdTe), l'Arsenic de Gallium (GaAs), ... acquièrent une importance particulière. Ils sont utilisés principalement dans la fabrication des composantes électroniques nécessaires par exemple aux développements des énergies renouvelables (énergie solaire photovoltaïque, énergie éolienne offshore. . .) et à la fabrication des diodes (Transmission par fibre optique). Ces derniers font l'objet, d'un grand intérêt tant du point de vue scientifique que technologique. L'étude des propriétés de ces composés peut être faite à travers leur caractérisation après une interaction entre les rayonnements et ces derniers. A l'issue de cette interaction, et en particulier avec les rayons X, plusieurs phénomènes peuvent se produire à savoir : l'excitation, l'absorption, la transmission et la diffraction. Les données expérimentales de ces expériences peuvent permettre de mener les études approfondies sur leurs structures locales et ainsi faire les prédictions sur leurs comportements. C'est pourquoi d'après la littérature [1, 2], la nature de ces composés est soit ionique, révélant leur caractère isolant, soit covalent, révélant leur comportement semi-conducteur. Il devient alors difficile d'établir une bonne barrière entre le comportement isolant et semi-conducteur de ces matériaux. Cependant, les matériaux construits à partir des liaisons des éléments chimiques différents, présentent un fort aspect ionique, ceci peut être à cause de la différence des électronégativités. Il est alors tentant de s'accorder que les alliages II-VI sont à 80% ionique et 20% covalente, ce qui peut se justifier avec leur gap élevé à 300 K (2.7 eV pour le ZnSe [3], 3.72 eV pour le ZnS [4], 1.74 eV pour le CdSe [5], (CdTe) [6]) par rapport à ceux des alliages IV-IV (Si) (1.01 eV)[6] dans les mêmes conditions de température. Ces derniers sont essentiellement covalents et donc semi-conducteurs. Leurs caractères ioniques semblent être d'un intérêt majeur pour la fabrication des dispositifs électroniques à large "Band Gap (BG)", à

l'exemple des panneaux solaires robustes pour les zones tropicales de l'Afrique subsaharienne.

Pour examiner les propriétés de ces matériaux, plusieurs techniques sont employées et permettent de comprendre les propriétés électroniques, thermiques, mécaniques, optiques, etc. Parmi ces techniques on peut citer les spectroscopies de rayons X (XAS : X-ray Absorption Spectroscopy, (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure, XANES : X-Ray Absorption Near Edge Structure)) [2], les microscopies en champ proche (AFM : Atomic Force Microscopy, STM : Scanning Tunneling Microscopy, MFM : Magnetic Force Microscopy) [2], la diffraction des rayons X (DRX) [2], la microscopie en transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy)[7], etc. Les méthodes de calculs *ab-initio* sont également utilisées. Ces dernières sont de nos jours très sollicitées pour la modélisation physique par simulation numérique, car cette modélisation joue un rôle de plus en plus prépondérant dans de nombreux domaines de la physique, grâce à leur succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux. Parmi ces méthodes qui ont grandement fait avancer la physique de solide, nous avons la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), qui a valu le prix de Nobel à W. Kohn en 1998 [8]. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et enfin d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. Elle s'impose aujourd'hui au niveau de la recherche comme un outil très puissant, utilisé dans presque tous les domaines de la physique (physique de la matière condensée, des liquides, des plasmas, l'étude des surfaces et des nanostructures, etc.), dans la biologie, la chimie, etc. Cette utilisation intensive de la DFT est allée de pair ces dernières années avec la construction de machines massivement parallèles. Pour se fixer les idées, on est aujourd'hui capable de traiter, avec des stations de calcul, des milliers d'atomes, en utilisant des codes performants sur ces machines [9]. A cet effet, différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique. Parmi elles, on peut citer la méthode des pseudo potentiels couplés avec la méthode des ondes planes qui est caractérisée par sa grande précision et la fiabilité de ses algorithmes.

La maîtrise des propriétés de ces matériaux s'avère 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. C'est ainsi que les avancées technologiques ont été mises en œuvre,

plus précisément dans le développement des rayonnements synchrotrons et les calculs *ab-initio*. L'ensemble des procédés employés pour obtenir les résultats à explorer de ces matériaux, peut nécessiter un bombardement au préalable de ceux-ci par les rayonnements. Les rayonnements les plus utilisés actuellement sont ceux produits dans les centres de synchrotron à l'instar de LURE, SOLEIL, Elettra... Ils offrent une largeur spectrale remarquable par rapport aux sources traditionnelles (Tube de Coolidge, Tube à rayons X à anode tournante...) pour plusieurs techniques parmi lesquelles la technique XAS, DRX [7]. Outre ces techniques, les méthodes *ab-initio* permettent de faire les calculs des structures électroniques des matériaux par les méthodes et de prédire les propriétés de ces derniers.

Ce travail a pour but d'utiliser les techniques de rayons X et les méthodes *ab-initio* pour étudier les propriétés électroniques et thermiques des composés ZnS et ZnSe semiconducteurs de type zincblende. A cet effet, les techniques de diffraction (DRX), de spectroscopie d'absorption (EXAFS) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exploitées pour l'investigation de ces propriétés sur ces matériaux porteurs. Pour y parvenir, une étude préalable sur la structure cristallographique de ces matériaux est primordiale.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres relatifs aux objectifs à atteindre. Le premier présente la revue de la littérature consacrée à la présentation des semiconducteurs II-VI et leurs alliages, une revue bibliographique sur la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre est abordée en présentant les démarches mises en œuvre dans l'étude structurale d'un composé depuis l'enregistrement des données (cas de la diffraction sur monocristal) ou du Diffractogramme (cas de la diffraction sur poudre) jusqu'à l'obtention de la structure et des propriétés physiques qui peuvent en être déterminées. Le formalisme théorique de la technique EXAFS est présenté en mettant une emphase sur le formalisme mathématique du signal EXAFS et la méthode des cumulants. Les régions XANES et EXAFS sont conjointement présentées en se basant sur le principe d'absorption des rayons X. Les fondements de la DFT sont présentés en mettant en exergue les équations de Schrödinger, les théorèmes de Kohn-Sham, la méthode interactive de résolutions des équations de Schrödinger dans l'approximation de Kohn-Sham et la présentation des méthodes d'onde plane dans les approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA)

avec la variante GGA-PBEsol.

Le deuxième chapitre porte sur les matériels et méthodes utilisés. Dans le cadre des techniques DRX et EXAFS, les procédures expérimentales et d'analyse correspondant à chacune de ces techniques sont présentées. Nous présentons la méthode de calcul *ab-initio* basée sur la DFT, qui est l'une des méthodes permettant de prédire les propriétés des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit, en effet, de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique « les équations de Kohn-Sham ». De même, nous présentons le logiciel de calcul *ab-initio* que nous avons utilisé, à savoir le PWSCF de Quantum Espresso.

Le troisième chapitre est divisé en trois parties : la première partie présente les résultats des propriétés électroniques (structure de bande et DOS) des composés étudiés et leurs interprétations. Elle est consacrée aux études de la structure de bande d'énergie de ces deux composés. La deuxième partie porte sur les résultats et discussions obtenus sur les Diffractogrammes des composés ZnSe et ZnS. La troisième partie porte sur l'étude de l'expansion et des vibrations thermiques dans ces composés dans le domaine de température 20 - 473 K. Les résultats obtenus sur ces échantillons sont présentés et discutés, puis comparés à ceux tirés de la littérature.

Chapitre 1 Revue de la littérature

1.1 Introduction

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques d'un système donné, on distingue généralement trois (03) principales approches : La première purement empirique consiste à faire des observations expérimentales et réalisées des mesures pour avoir les valeurs des paramètres qui permettent de décrire les propriétés du système ; La seconde, semi-classique consiste à introduire une modélisation théorique, mais nécessite des études expérimentales pour ajuster les valeurs des paramètres de la modélisation ; La troisième, l'approche *ab-initio* (ou « depuis les premiers principes »), repose sur les lois physiques de base établies sans postulats additionnels ou modèles spéciaux et quelques caractéristiques du système pour déterminer, expliquer ou prédire ses propriétés. Ces approches sont quasiment utilisées dans tous les domaines de la physique des solides. En effet, pour connaître la nature des matériaux solides en termes d'isolants (verre, céramiques...), semiconducteurs (silicium, germanium...) ou les métaux (cuivre, aluminium...) et leurs comportements lors d'une interaction avec un rayonnement mécanique, solaire ou électromagnétique on peut utiliser l'une de ces approches ou une combinaison de celles-ci (semi-classique et *ab-initio* par exemple).

Les semi-conducteurs à large bande interdite tels que ceux de type II-VI offrent de nouvelles perspectives dans le domaine de l'optoélectronique. L'obtention de leurs propriétés peut-être possible grâce à l'une ou des approches susmentionnées. A cet effet, ce chapitre est consacré aux investigations sur les composés II-VI, notamment le ZnSe et le ZnS. Les approches semi-classique (XRD et EXAFS) et *ab-initio* (DFT) pour l'étude de leurs propriétés sont également décrites.

La première partie de ce chapitre présente les semiconducteurs, et en particulier ceux de type

II-VI, d'une part, la théorie de la structure de bande et de la densité d'état électronique (DOS) d'autre part.

La deuxième partie présente les notions de base des interactions entre les rayonnements et la matière, en particulier les rayonnements X.

La troisième partie porte sur les différentes approches semi-classique et *ab-initio* qui peuvent permettre d'investiguer sur les propriétés électroniques et thermiques des semiconducteurs et leurs alliages.

1.2 Les Semi-conducteurs II-VI et leurs alliages

1.2.1 Les semi-conducteurs

En cristallographie, on distingue deux catégories de solides cristallins : les métaux et les isolants. Dans les métaux, comme le montre la Figure 1.1, la bande de valence (BV) chevauche avec la bande de conduction (BC) et par conséquent, les électrons de la BV se retrouvent très souvent dans la BC, rendant ainsi le matériau conducteur (déplacement des électrons dans la BC). La circulation du courant électrique dans les métaux est alors assurée par des électrons libres.

Dans les isolants, il y'a un grand écart entre la BV et la BC, ce grand écart est appelé écart énergétique ou bande interdite ("Band Gap" en Anglais), ce qui ne permet probablement pas le passage d'un courant électrique. Entre les métaux et les isolants se trouvent les semi-conducteurs, car à la température du zéro absolu, ($T = 0^{\circ}K$) ou en l'absence d'un champ électromagnétique, il ne conduit pas (isolant). En revanche, lorsqu'on lui fournit de l'énergie, son écart énergétique peut suffisamment diminuer par rapport à celle des isolants, et donc il peut avoir la promotion des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, rendant ainsi ce matériau conducteur.

Dans la pratique, les semi-conducteurs exploités sont des matériaux de type IV-IV (Silicium, Germanium...), de type III-V (Arséniure de gallium (GaAs), Phosphure de gallium (GaP)) et de type II-VI (Sulfure de zinc (ZnS), Séléniure de zinc (ZnSe)...).

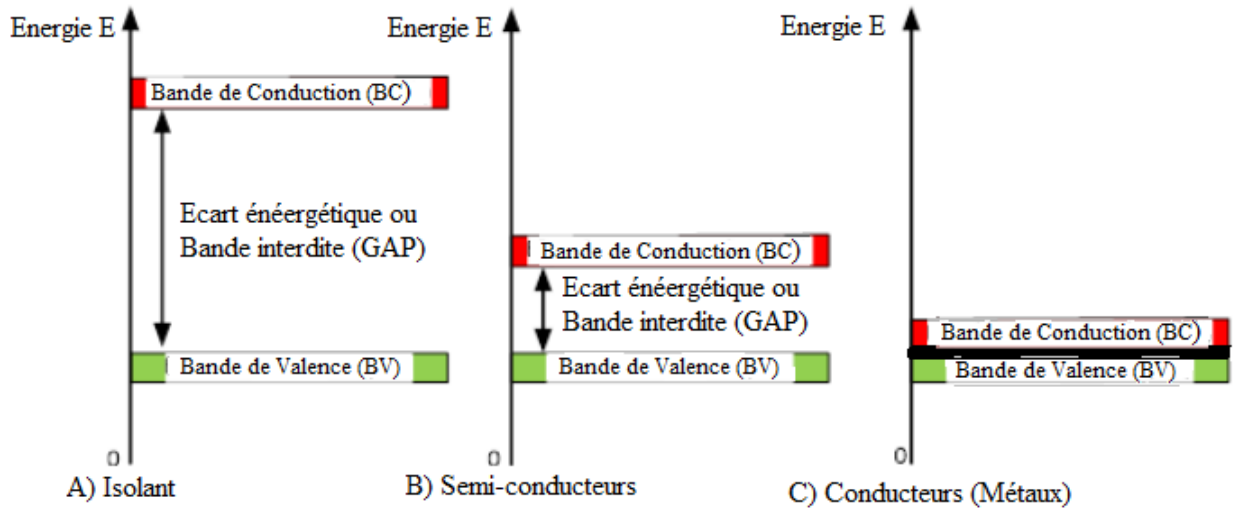


Figure 1.1 – Ecart énergétiques ou Bande Interdite (Gap) des : A) isolants, B) semi-conducteurs et C) métaux

1.2.2 Les alliages semi-conducteurs

Les alliages semiconducteurs trouvent aujourd'hui, une large application dans les dispositifs optiques et électroniques. Ces alliages sont des cristaux qui ont des couches périphériques contenant les électrons susceptibles de se mouvoir sous certaines conditions. En effet, nous pouvons combiner plusieurs éléments chimiques du tableau périodique pour les obtenir. Ils sont en général classés en plusieurs groupes suivant le nombre de constituants :

- Alliage binaire de la forme $A^N B^{8-N}$ où A et B sont respectivement les matériaux des colonnes N et 8-N du tableau périodique (ou tableau de Mendeleïev).
 - $A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF,...
 - $A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, ZnS, ZnO, ZnSe,...
 - $A^{III} B^V$: GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,...
 - $A^{III} B^V$: GaAs, InSb, BN, AlAs, InP,...
 - $A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe....

Nous avons d'autres types d'alliages binaires de la forme $A^N B^{10-N}$: $A^{IV} B^{IV}$: PbS, PbSe, PbTe, ... ; les alliages binaires de la forme $A^N B^{7-N}$: $A^I B^{VI}$: CuS, CuO, Cu₂O, ...

- Alliage ternaire anionique $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$ où x est le coefficient stœchiométrique : $A^{II} B_x^{VI} C_{1-x}^{VI}$: $ZnS_x Te_{1-x}$, $CdSe_x Te_{1-x}$, ... ;

— Alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$: $A_x^{II} B_{1-x}^{II} C^{VI}$: $Ga_x In_{1-x} P$, $Ga_x In_{1-x} As$,...

Ces alliages peuvent se cristalliser suivant les sept (07) réseaux de Bravais. Les formes usuelles pour les semi-conducteurs sont de structures zinc blende et wurtzite.

Dans la suite, nous allons présenter les structures cristallines de composés ZnS et ZnSe qui sont des alliages semi-conducteurs de type II-VI. Ces semi-conducteurs peuvent être utilisés à l'état pur (semi-conducteurs intrinsèques) ou à l'état dopé (semi-conducteurs extrinsèques).

1.2.3 Les différents types de semi-conducteurs

1.2.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur qui ne contient pas volontairement des impuretés (atomes étrangers). En général, on distingue deux types de semi-conducteurs intrinsèques :

- les semi-conducteurs intrinsèques simples qui sont constitués d'un seul élément. Ce sont les éléments chimiques de la colonne IV du tableau de Mendeleïev à l'instar du silicium (Si) , du Germanium (Ge),... ;
- les semi-conducteurs intrinsèques composés, qui sont constitués d'au moins deux atomes différents à l'instar du Sulfure de Zinc (ZnS), Séléniure de zinc (ZnSe), Sulfure de cadmium (CdS),.....

À $T = 0K$, ils se comportent comme des isolants, mais lorsqu'ils sont soumis à l'agitation thermique ou à un rayonnement électromagnétique suffisant ($T \neq 0 K$), il se produit le mécanisme de création de pair électron-trou comme le montre les figures 1.2 a) et b). Sur la figure 1.2 b), l'énergie thermique ou électromagnétique communiquée à la structure cristalline du semi-conducteur permet de rompre certaines liaisons afin de permettre la promotion des électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Ces électrons libres acquièrent une concentration notée n . Ces électrons laissent des trous dans la (BV) avec des concentrations notées p , eux aussi libres de se déplacer. Dans ce cas, on définit une concentration intrinsèque

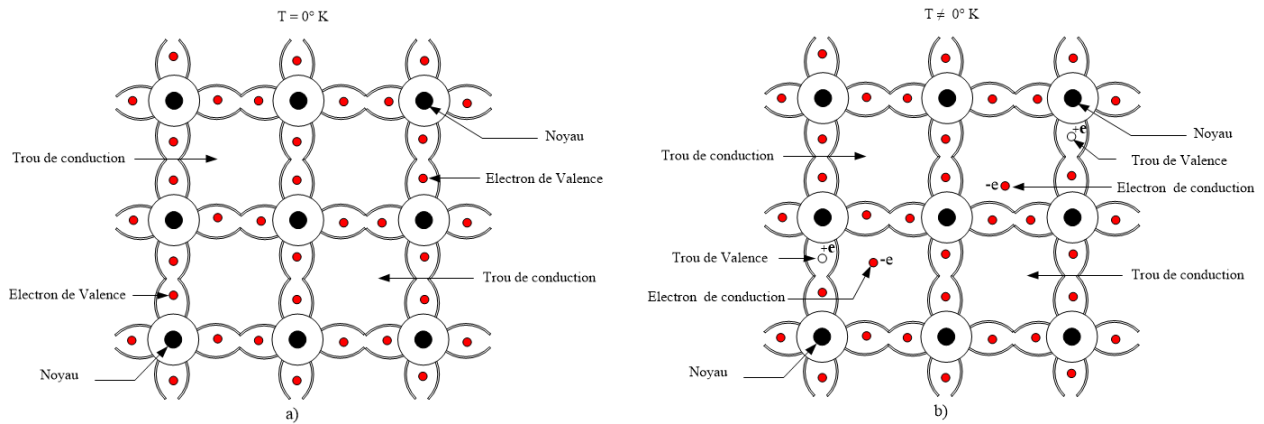


Figure 1.2 – a) Isolant, b) Création de pair électron-trou provoqué par l’agitation thermique ou le rayonnement électromagnétique suffisant.

notée n_i :

$$n_i = n = p = AT^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-E_G}{2k_B T}\right). \quad (1.1)$$

Où A est la constante du matériau étudié, T est la température, E_G est la largeur de la bande interdite "Energy Gap" , k_B est la Constante de Boltzmann.

Il ressort de l'équation (1.1) que la densité des électrons est égale à la densité des trous et est proportionnelle à la température. En conséquence, la conductivité d'un semi-conducteur intrinsèque (promotion des électrons) augmente avec la température, d'où il faut suffisamment l'énergie thermique pour faire passer un semi-conducteur intrinsèque de son état isolant à un état conducteur. Compte tenu de ce défi énergétique, la technique de dopage est utilisée pour améliorer la conductivité des semi-conducteurs et éventuellement pour fabriquer les composantes électroniques. Elle consiste à ajouter intentionnellement dans les proportions raisonnables de l'impureté (corps étrangers) sur les semi-conducteurs intrinsèques afin d'obtenir les semi-conducteurs extrinsèques ou dopés.

1.2.3.2 Semi-conducteurs extrinsèques (ou dopés) de type P ou de type N

Le processus qui conduit à l'obtention d'un semi-conducteur extrinsèque ou dopé consiste à introduire intentionnellement, et dans des proportions logiques des impuretés dans un semi-conducteur intrinsèque. Il a pour but de modifier les propriétés électriques, magnétiques, optiques et structurales, pour les adapter aux applications électroniques (diodes, transistors, etc.), opto-

électroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc.),... Cette impureté crée un déséquilibre au niveau de la répartition des porteurs mobiles (les électrons libres et les trous) et permet ainsi d'obtenir deux (02) types de semi-conducteurs extrinsèques. En effet, comme le montre la Figure 1.3-a), l'hybridation du matériau semi-conducteur à l'état isolant est s^2p^2 . Par contre, lorsqu'on lui fournit de l'énergie, il peut passer à l'état d'hybridation sp^3 (Figure 1.3-b). Dans cet état, il est susceptible de former des liaisons covalentes avec d'autres matériaux pour donner les semi-conducteurs de type P ou de type n.

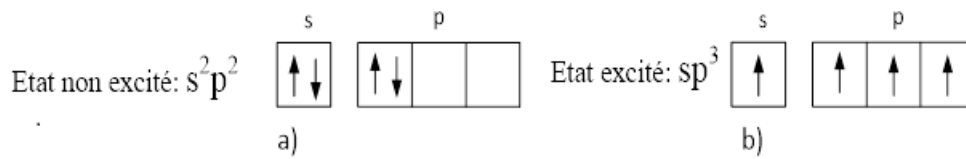


Figure 1.3 – Structure d'un semi-conducteur : a) à l'état isolant, b) à l'état excité

1.3 Structures cristallines des composés ZnS et ZnSe

Les composés II-VI en général cristallisent en plusieurs polytypes, les deux (02) principaux étant la sphalérite (zincblende) et la wurtzite. La structure blende (en anglais : zincblende ou zinc-blende structure) est une structure cristalline dérivée de la structure cubique à faces centrées (CFC), d'empilement ABCABC.... Par contre, la structure wurtzite fait partie du système cristallin hexagonal d'empilement ABABAB... Le prototype chimique adopté par convention pour ces deux (02) structures est le sulfure de zinc (ZnS).

1.3.1 Structure zinc-blende

La maille du sulfure de zinc (ou sélénure de zinc) dont la formule est de type CA (C pour cation et A pour anion), est cubique de paramètre a. Sa représentation graphique est donnée par la Figure 1.4.

Sur la Figure 1.4a), les anions S^{2-} ou Se^{2-} sont placés aux huit (08) sommets et aux six (06) faces du cube. Ils forment de ce fait une structure cubique à faces centrées (cfc). Ils sont

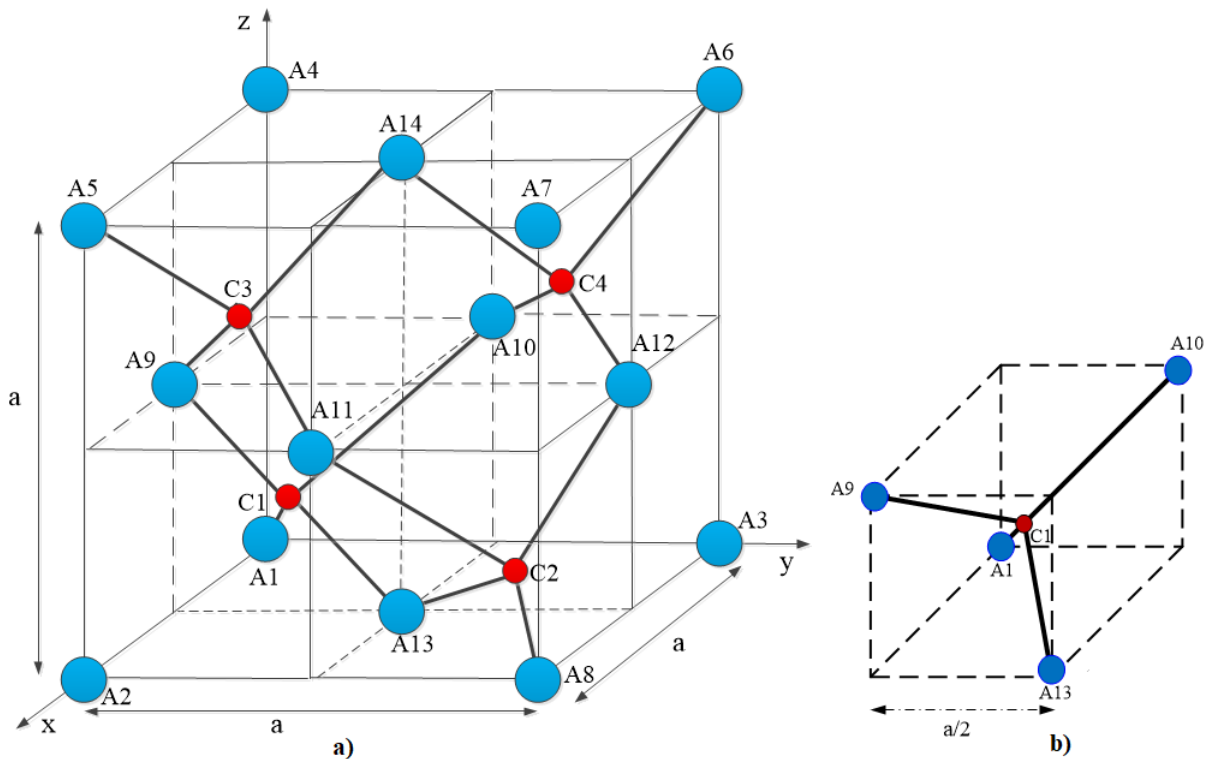


Figure 1.4 – a) Maille élémentaire de la structure blende de Zinc (ZnS), b) Cubes d'arête $\frac{a}{2}$.

représentés par les positions A1, A2,...,A14. Tous les sommets sont considérés comme origine. Elle est également constituée de huit (08) cubes d'arête $\frac{a}{2}$. Les cations Zn^{2+} occupent les centres de quatre (04) sites, les quatre (04) autres sites sont vides. Les cations sont identiques, C1, C2,...,C3 et C4 indiquent leurs différentes positions. La Figure 1.4b) renseigne sur l'un des quatre (04) sites de paramètre $\frac{a}{2}$, où $a = 5.67\text{\AA}$ pour le ZnSe et $a = 5.4032\text{\AA}$ pour ZnS [10]

La position qu'occupe le cation (C1) est une position en quinconce (se dit d'objets disposés par groupes de cinq (05), dont quatre (04) aux quatre (04) angles d'un carré, et le cinquième au centre (Figure 1.4 b))).

La projection de la Figure 1.4a sur le plan (x,y) nous donne la Figure 1.5a, lorsque les anions sont sur l'origine et la Figure 1.5b lorsque les cations sont sur l'origine.

Les figures 1.4 et 1.5 nous permettent de déterminer le nombre de formulaire ZnS ou ZnSe par maille, les coordonnées des ions et cations, la masse volumique, la coordinence des ions et la distance de coordination et la condition sur le rapport cation /ion caractérisant la coordinence.

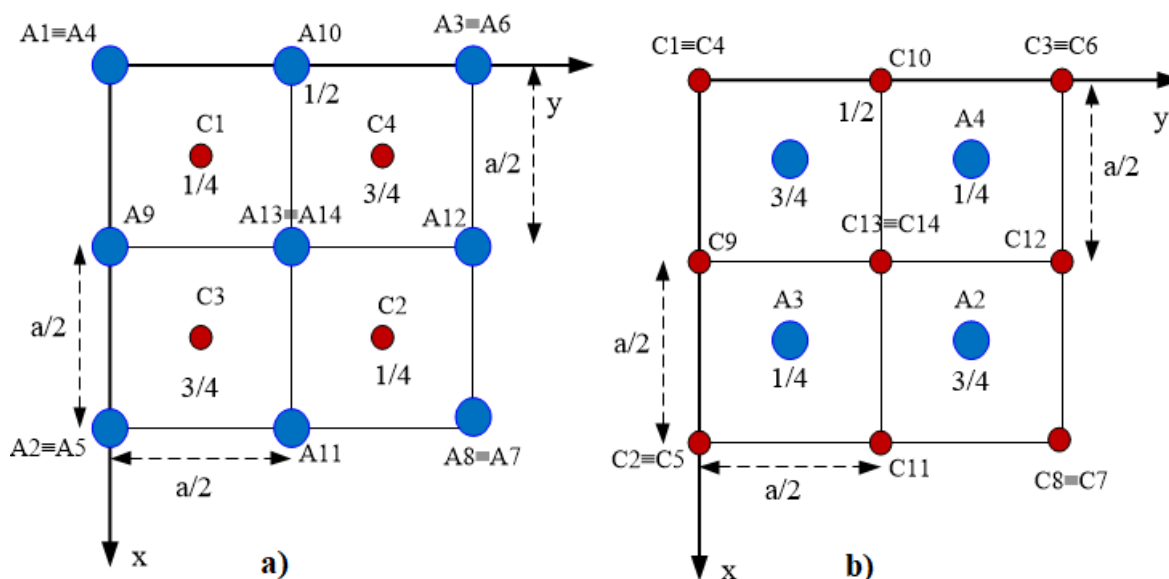


Figure 1.5 – Projection de la Figure 1.4 a) sur le plan (x, y) : a) avec les anions S^{2-} ou Se^{2-} sur l'origine, b) avec les cations Zn^{2+} sur l'origine .

1.3.1.1 Nombre de groupement formulaire ZnS et ZnSe par maille (Z)

Le groupement formulaire est la plus petite entité caractéristique de la nature chimique du cristal. Ce groupement est constitué d'atomes ou d'ions qui sont décomptés de la façon suivante :

- Un sommet compte pour $1/8$;
- Le milieu d'arête compte pour $1/4$;
- Une face compte pour $1/2$;
- l'intérieur de la maille compte pour 1.

En ce qui concerne le composé ZnS ou ZnSe, lorsque les anions S^{2-} ou Se^{2-} occupent les sommets et les faces centrées du cube, son nombre par maille est égale à : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$. Les cations Zn^{2+} quant à eux occupent les centres des tétraèdres (figures 1.4a et b)). Leur nombre par maille est alors $4 \times 1 = 4$. D'où dans une maille cfc, il y'a quatre (04) cations Zn^{2+} et quatre (04) anions S^{2-} ou Se^{2-} , soit quatre (04) ZnS ou ZnSe. Cette maille contient alors quatre (04) groupements formulaires ZnS ou ZnSe. Ce groupement renseigne sur le nombre de voisin d'un ion ou atome dans la maille élémentaire. Il s'ensuit que dans une maille élémentaire du composé ZnS ou ZnSe, chaque atome est entouré de quatre (04) atomes voisins (Figures 1.5a) et b)).

1.3.1.2 Coordonnées des ions dans la structure ZnS ou ZnSe

1) Position des anions S^{2-} ou S_e^{2-} placés sur l'origine

D'après la Figure 1.6 b), les coordonnées réduites des anions S^{2-} ou S_e^{2-} sont les suivantes : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et celles des cations Zn^{2+} sont les suivantes : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Les cations sont placés en quinconce.

2) Position des cations Zn^{2+} placés sur l'origine

En changeant l'origine, c'est-à-dire en plaçant les cations sur l'origine et les anions en position de quinconce, on effectue une translation de $\frac{-1}{4}$. Ainsi on obtient les positions suivantes des cations Zn^{2+} sur l'origine : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Celles des anions sont alors les suivantes : $(\frac{-1}{4}, \frac{-1}{4}, \frac{-1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{-1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{-1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{-1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Les coordonnées négatives signifient que les positions de ces anions se trouvent dans une autre maille équivalente adjacente [11]. Pour les ramener dans la maille souhaitée, une translation d'une unité du paramètre de la maille (a) est permise. En opérant cette translation, on obtient les positions en quinconce des anions S^{2-} ou S_e^{2-} suivantes :

$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. On remarque que les positions des anions sont des positions qui n'étaient pas occupées par les cations lorsque ceux-ci n'étaient pas sur l'origine. Les positions avec les cations sur l'origine et les anions en positions de quinconce dans le plan (x, y) est donnée par la Figure 1.5b).

3) Rapport de coordination

Si on admet que les anions S^{2-} ou S_e^{2-} sur l'origine (Figure 1.5a)), se touchent avec le Zn^{2+} en quinconce, on obtient le rapport de coordination : $\alpha = \frac{r^+}{R^-}$. Les valeurs de α dépendent de la coordinence cationique (cc) de la structure. Ainsi, la limite supérieure α est inférieure ou égale à :

- 1 lorsque $cc = 8$;
- $\sqrt{3} - 1$ lorsque $cc = 6$;
- $\sqrt{2} - 1$ lorsque $cc = 4$.

Dans le réseau cfc de ZnS, les anions les plus proches sont situés sur les diagonales des faces

du cube [12]. On a alors $4R^- < a\sqrt{\frac{3}{2}}$. Etant donné que la coordinence cationique est égale à 4, on montre que $\alpha \in [0.225, 0.414]$.

4) Taux de compacité τ

Dans les structures ioniques, le taux de compacité a pour expression : $\tau = \frac{V_i}{V_m}$, où V_i est le volume des ions et, V_m est le volume de la maille. D'après les calculs, $\tau \in [0.515, 0.748]$. Pour le ZnS $\tau = 0.54$ [12], ce qui montre que 54% du volume de la maille est occupé par les ions et 46% par le vide.

1.3.2 Forme Wurtzite

Dans la forme wurtzite du ZnS (ou ZnSe), les anions S^{2-} ou Se^{2-} forment un réseau Hexagonal Compact (HC), et les cations Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques du réseau HC des anions. La structure HC est formée de plans denses d'atomes de type ABABAB... (Figure 1.6).

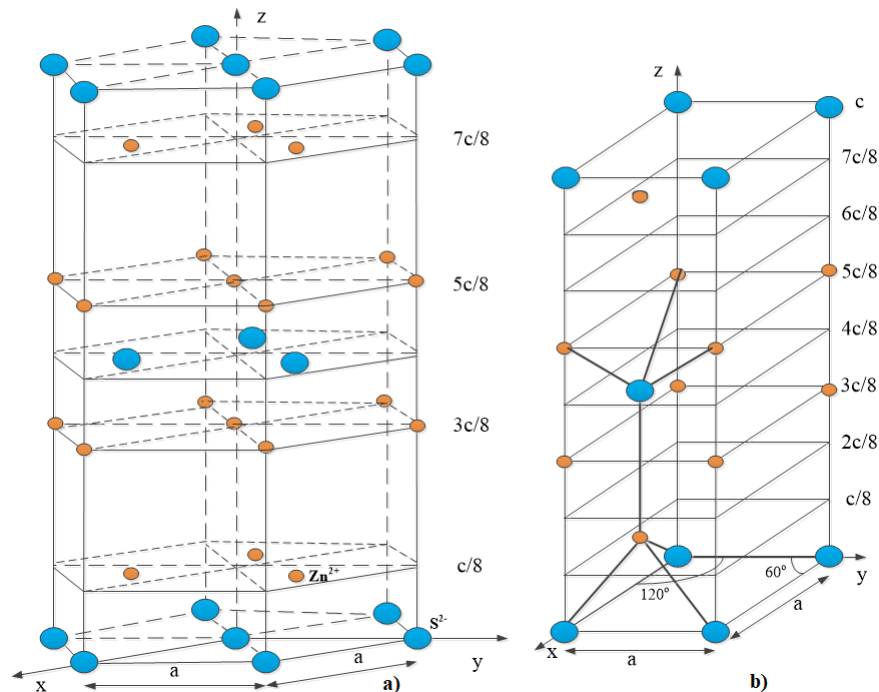


Figure 1.6 – a) Maille élémentaire de ZnS wurtzite, b) Pseudo-maille élémentaire de ZnS wurtzite. Anions S^{2-} (boules bleues), Cations Zn^{2+} (boules oranges)

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Dans cette structure comme le montre la Figure 1.6a), les ions S^{2-} forment un réseau HC et les ions Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques.

Sur la Figure 1.6b), chaque ion est entouré de quatre (04) ions voisins. De ce fait, la coordination est 4-4. Les cations Zn^{2+} forment également un réseau HC analogue à celui des anions S^{2-} mais décalé par une translation $(0, 0, \frac{5c}{8})$ (Figure 1.6b)).

1.3.2.1 Nombre de groupement formulaire ZnS wurtzite par maille (Z)

Dans la pseudo-maille élémentaire avec les anions sur l'origine, 4 anions parmi les 8 anions des sommets comptent pour $\frac{1}{12}$ (il s'agit des anions qui se trouvent à 60°), les 4 autres anions des sommets comptent pour $1/6$ (il s'agit des anions qui se trouvent à 120°), (voir Figure 1.6 b)) . L'anion à l'intérieur de la maille compte pour 1 (appartient à 100% à la maille). Le nombre d'anions par maille élémentaire est alors égale à : $4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} + 1 \times 1 = 2$ anions S^{2-} par maille élémentaire dans une structure ZnS wurtzite.

En ce qui concerne les ions Zn^{2+} , 2 cations occupent les arêtes à 60° , 2 occupent également les arêtes à 120° de la maille élémentaire à la côte $z = \frac{3c}{8}$. Un autre cation est situé dans la maille élémentaire à la côte $z = \frac{7c}{8}$ (Figure 1.6 b)). Ce cation appartient à 100% à la maille élémentaire. Le nombre des cations dans la maille élémentaire est alors égale à : $2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{6} + 1 \times 1 = 2$ cations Zn^{2+} par maille élémentaire.

Dans la maille élémentaire de ZnS wurtzite, il y'a 2 S^{2-} ou S_e^{2-} et 2 Zn^{2+} soit 2 ZnS. Le nombre de groupements formulaires ZnS ou ZnSe par maille élémentaire de structure wurtzite est $Z = 2$.

1.3.2.2 Coordonnées réduites des ions de la structure ZnS et ZnSe wurtzite

1) Anions sur l'origine

Dans la structure ZnS ou ZnSe wurtzite, les anions forment un réseau hexagonal compact (HC). Le nombre d'anions dans une maille élémentaire de structure ZnS wurtzite est égale à : $4 \times \frac{1}{6} + 4 \times \frac{1}{12} + 1 \times 1 = 2$. Les coordonnées réduites de ces deux (02) anions sont : $(0,0,0)$ (sur les arêtes) et $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ (pour l'anion qui est à l'intérieur de la maille élémentaire (Figure 1.6b)).

Les cations quant à eux occupent les centres de la moitié des sites tétraédriques du réseau hexagonal compact des anions. Le nombre de cations dans la structure ZnS wurtzite est égale à :

$2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{6} + 1 \times 1 = 2$. Il existe donc deux positions possibles pour ces deux cations :

1^{er} possibilité : $(0,0,\frac{3}{8})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8})$,

2^e possibilité : $(0,0, \frac{1}{8})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{5}{8})$.

2) Cations sur l'origine

Sur la Figure 1.6b), si on place l'origine sur un cation $(0,0,\frac{3}{8})$, les coordonnées réduites des cations deviennent : $(0,0,0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$. En faisant une translation de $\frac{-3}{8}$ suivant l'axe c , les coordonnées réduites des positions anioniques deviennent alors : $(0,0,\frac{-3}{8})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$. Les coordonnées $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$ sont dans la maille élémentaire, mais les coordonnées $(0,0,\frac{-3}{8})$ sont dans la maille élémentaire adjacente d'où il faut effectuer une translation de un (01) suivant l'axe c . Ainsi on a donc la position des anions $(0,0,\frac{5}{8})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$ lorsque les cations sont sur l'origine.

1.3.2.3 Distance et Rapport de Coordination, Taux de compacité

1) Distance de coordination

Sur la Figure 1.6 b), le réseau des cations est décalé verticalement de celui des anions sur les arrêts de la distance $\frac{3c}{8}$, la distance entre le cation et l'anion est donc égale à $\frac{3c}{8}$. En conséquence, la distance de coordination est égale à : $D = R^- + r^+ = \frac{3c}{8}$. Comme $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$, on peut également écrire : $D = R^- + r^+ = a\sqrt{\frac{3}{8}}$, où R^- est le rayon d'un anion et r^+ est le rayon d'un cation.

2) Rapport de coordination α

La loi de coulomb impose que : $2R^- < a$ [12] sur la base losange de la pseudo-maille élémentaire (Figure 1.6b)) . D'où d'après les calculs, $\alpha \geq 0.225$. Etant donné que la coordination cationique est égale à 4, $\alpha \in [0.225, 0.414]$.

3) Taux de compacité τ

Dans les structures ioniques, le taux de compacité a pour expression :

$\tau = \frac{V_i}{V_m}$, où V_i est le volume des ions et, V_m est le volume de la maille. D'après les calculs, $\tau \in [0.515, 0.748]$. Pour le ZnS wurtzite $\alpha = 0.402$. [4], $\tau = 0.525$. Ce qui montre que 52.5% du volume de la maille est occupé par les ions et 47.5% par le vide.

Les cristaux ioniques ayant une structure de type ZnS wurtzite sont également : ZnSe, ZnO,

Tableau 1.1 – Paramètres des structures ZnS blende et ZnS wurtzite

Paramètres	Structure ZnS blende	Structure ZnS Wurtzite
Mailles	$a = 5.41\text{\AA}$	$a = 3.80\text{\AA}, c = 6.23\text{\AA}$
Coordonnées	S(0,0,0), Zn (1/4,1/4,1/4)	S(0,0,0), Zn (2/3,1/3,1/2), Zn (0,0,5/8), Zn (2/3,1/3,1/8)
Coordinance	4 – 4	4 – 4
Nombre de groupements formulaire ZnS	Z = 4	Z = 2
Condition de stabilité	$\alpha \in [0.225, 0.414]$	$\alpha \in [0.225, 0.414]$
Compacité	0.54	0.525
Groupe d'espace	$F\bar{4}3m$	$P6_3/m$

ZnTe, BeO, MnS, CdS, CdSe, AlN, InN. ...

Le tableau 1 récapitule les paramètres des structures ZnS blende et ZnS wurtzite.

Dans ce tableau, on remarque que les nombres de groupement formulaire par maille élémentaire sont différents. En effet, dans la structure ZnS blende on a quatre (04) atomes par maille élémentaire, contre deux (02) atomes par maille élémentaire pour la structure ZnS Wurtzite. La condition géométrique de stabilité pour les deux structures est la même. En ce qui concerne le taux de compacité, la structure ZnS est plus compacte ($\tau = 0.54$) que la structure ZnS wurtzite ($\tau = 0.525$).

Dans ce travail, nous investiguons sur les composés II-VI, notamment le sulfure de zinc (ZnS) et le séléniure de zinc (ZnSe) qui cristallisent dans la structure zincblende. A cet effet, nous examinons la structure de bande et la distribution des électrons (Densité d'état électronique (DOS)) au sein de cette structure.

1.3.3 Structure de Bande d'énergie des composés II-VI

Les semi-conducteurs de type II-VI, tels que : ZnO, ZnS, ZnSe et ZnTe sont des matériaux à gap direct [13] (le maximum de la bande d'énergie de valence E_V et le minimum de la bande d'énergie de conduction E_C correspondent au même vecteur d'onde \vec{k}) comme le montre la Figure 1.9(a). Par contre, la Figure 1.7(b) représente la bande d'énergie des semi-conducteurs de type IV-IV tels que le Silicium (Si), le Germanium (Ge)... qui ont un gap indirect. Γ est le point de haut symétrie et centre de la zone de Brillouin, X est un point de haut symétrie et centre d'une face carrée.

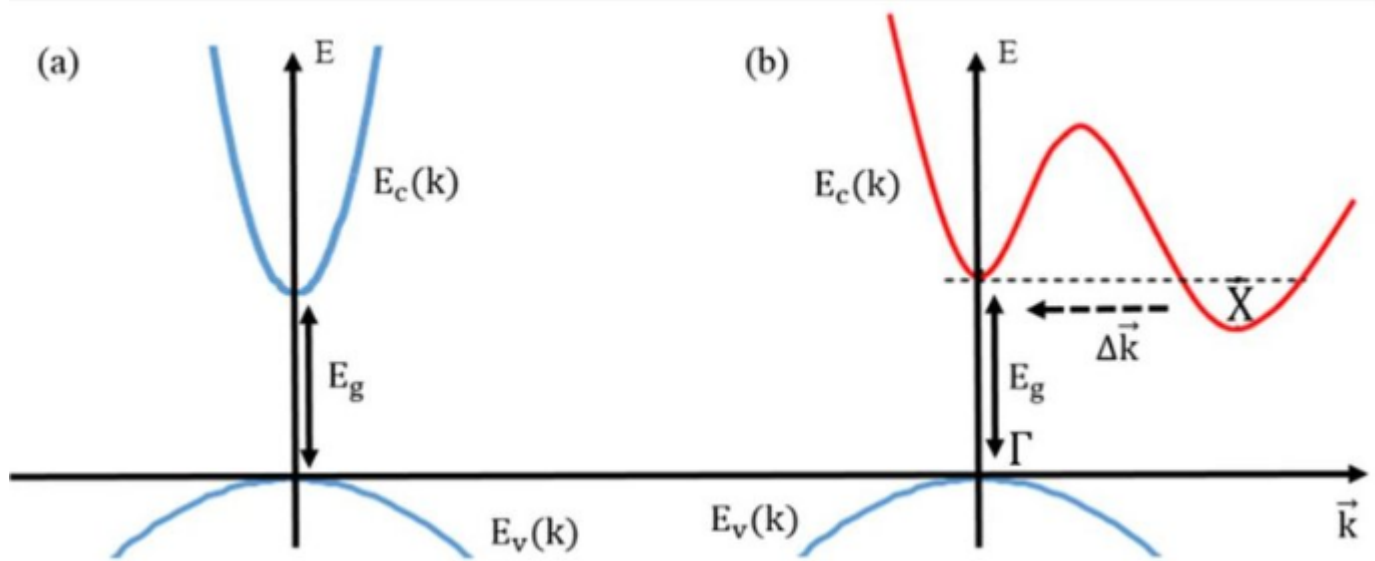


Figure 1.7 – Structure de bande d'un semi-conducteur à gap (a) direct et (b) indirect [11].

La bande d'énergie de conduction E_C est constituée principalement des orbitales $4s$ et $4p$ des cations de Zn et appartient à la représentation du groupe de symétrie tétraédrique de la structure zincblende. La bande d'énergie de valence E_V est constituée des orbitales $n^s n^p$ des anions de O, S, Se ou Te, où $n = 2, 3, 4, 5$. Elle appartient également à la représentation tétraédrique pour les composés zincblende comme ZnS. La structure électronique d'un composé de type II-VI présente donc une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Prenons par exemple deux atomes identiques possédant chacun quatre électrons de valence tels que les atomes de silicium. Ces atomes mettent en commun leurs électrons de valence, créant de ce fait, des orbitales de type s (liantes) et de type p (anti liantes) comme le montre la Figure 1.8.

Sur cette figure, lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes (entre ces orbitales (s, p_x, p_y, p_z)) donne naissance aux bandes d'énergie. Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée des orbitales p liantes et la bande de conduction des orbitales s anti-liantes. Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique E_g aussi appelée gap du semi-conducteur. En ce qui concerne, la structure de bande des semi-conducteurs II-VI, les extrema sont situés au centre de la zone de Brillouin [14]. La zone de Brillouin ou la première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins. Une autre

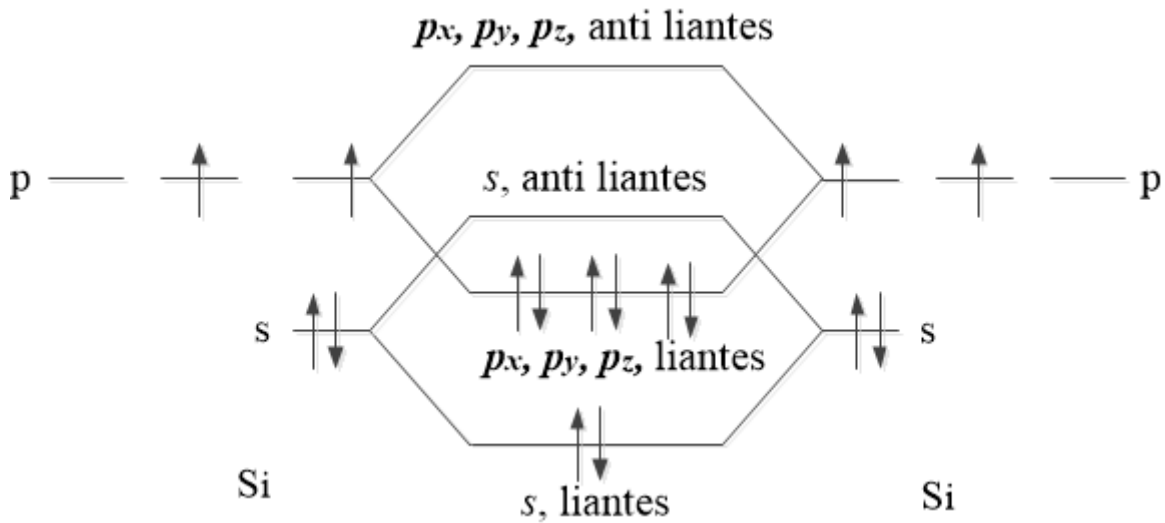


Figure 1.8 – Schéma des niveaux d'énergies de deux atomes de silicium couplés (en tenant compte uniquement des niveaux s et p).

définition possible est que la première zone de Brillouin est l'ensemble des points de l'espace- k pouvant être atteints depuis l'origine sans croiser de plan de Bragg. C'est également un polyèdre dans l'espace réciproque qui a la même symétrie qu'un cristal solide. La Figure 1.9 représente la zone de Brillouin avec les points de haute symétrie pour un système cubique à face centrée (cfc). Ces points de hautes symétries sur la Figure 1.9 sont les suivants :

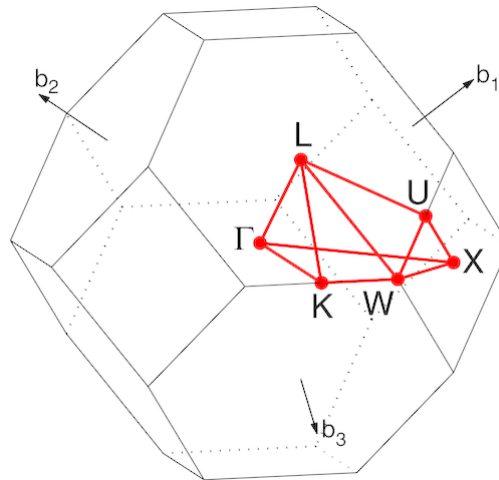


Figure 1.9 – Zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées (cfc) montrant les points de hautes symétries suivant la position axiale Γ - X - W - K - Γ - L - U - W - L - K/ U - X en fonction de l'énergie E de la structure électronique. b_1 , b_2 et b_3 étant des vecteurs normaux aux faces du cube de paramètre a [14].

- Γ est le centre de la zone de Brillouin de coordonnées $\frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$;
- K est le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales de coordonnées $\frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$;
- L est le centre d'une face hexagonale de coordonnées $\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$;

- U est le milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée de coordonnées $\frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$;
- W est un sommet de coordonnées $\frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 0)$;
- X est le centre d'une face carrée de coordonnées $\frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$.

Les distances entre le centre Γ et les points X, K et L sont notées respectivement Δ , Σ et Λ . Il existe des zones de Brillouin d'ordre supérieur (2^e , 3^e , etc.) correspondant à la série de régions disjointes de l'espace (toutes de même volume) à des distances croissantes de l'origine, mais moins fréquemment utilisées. La première zone de Brillouin est par conséquent souvent appelée simplement zone de Brillouin. Tous ces points sont liés par des directions, elles-mêmes décrites par des symboles (Γ , K, L...). Ces descriptions sont particulièrement utilisées lors de la caractérisation des propriétés électroniques d'un solide, comme par exemple les diagrammes de bandes électroniques. En effet, les semi-conducteurs II-VI ont une bande de conduction (BC) qui est due à l'orbitale s de l'atome de la colonne II et une bande de valence (BV) qui est due à l'orbitale p de l'atome de la colonne VI. Le minimum de BC et le maximum de BV se trouvent sur l'axe d'une droite qui passe par le centre de la zone de Brillouin Γ . De ce fait, les composés II-VI ont un gap direct. Ces bandes sont les sièges des électrons. Ils peuvent se mouvoir d'une bande à l'autre lorsqu'ils sont soumis à une force externe telle que le champ de force électromagnétique. Sa distribution entre ces deux bandes doit faire l'objet d'une étude afin de savoir en fonction de ce qu'ils subissent comme force externe, quels sont leurs orbitaux préférentiels. Il s'agit donc en particulier d'investiguer sur la densité d'état électronique.

1.3.4 Densité d'Etat électronique (DOS)

Dans un semi-conducteur, la densité d'état électroniques présente une discontinuité entre la bande de valence et la bande de conduction appelée bande d'énergie interdite (ou gap en anglais). Il n'y a donc aucun état disponible dans ce gap. Une augmentation d'énergie pour un électron dans la bande de conduction conduit à une augmentation des états disponibles, mais pour retourner à la bande de valence celui-ci doit perdre au moins l'énergie de gap du matériau. Cette densité désigne donc le nombre des états quantiques disponibles entre un niveau d'énergie

E et $E + dE$. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n , D , ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $n(E)$ par le fait que $n(E)dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide, ou plus fréquemment par maille élémentaire du cristal étudié. Cette densité comme son nom l'indique, est une quantité caractérisant la distribution spatiale des électrons dans le cristal. Son comportement fournit des informations importantes sur le comportement du nuage électronique proche des défauts comme une surface par exemple. Cette quantité peut être calculée dès lors que la relation de dispersion est connue. Cette relation est donnée par :

$$E = h\nu = \frac{\hbar k^2}{2m}, \quad (1.2)$$

où E et ν sont respectivement l'énergie de surface et la fréquence du faisceau des photons incidents, h et \hbar sont des constantes de Planck liées par la relation : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (\hbar est constante de Planck réduite). k est le nombre d'onde et m est la masse du système. Il est à noter que l'énergie de surface E est l'énergie par unité de surface nécessaire pour couper un cristal en deux. Il s'agit d'une grandeur essentielle en physique de la matière condensée car elle gouverne un grand nombre de comportements des cristaux. Par exemple la forme des cristaux à l'équilibre. Cette densité peut également être exprimée en fonction de l'énergie E ou du nombre d'onde k . Nous considérons dans ce travail, deux cas pour le calcul de la densité d'état électronique n .

1.3.4.1 Gaz d'électrons libres

Dans le cas des gaz d'électrons libres, un nombre important de grandeurs physiques ne dépend pas de la répartition précise des états propres en k mais plutôt de quantités intégrées de n . La densité d'état $n(E)$ joue à ce titre un rôle essentiel. Par définition, $n(E)dE$ est égale au nombre d'états compris entre E et $E + dE$. Etant donné que E correspond à la surface d'énergie constante qui est une sphère, il s'agit de compter le nombre d'état compris entre deux sphères de rayon $ketk + dk$ correspondant à des énergies E et $E + dE$. Pour un élément de volume $4\pi k^2 dk$

contenant N électrons, on a la relation :

$$n(E) = N \frac{4\pi \cdot k^2 dk}{(2\pi)^3 \cdot \Omega} \quad (1.3)$$

Où Ω est le volume total de la sphère. En dérivant l'équation 1.2 par dk , on obtient en fonction de k :

$$n(E) = N \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \frac{2m}{\hbar} \cdot k. \quad (1.4)$$

Puis en exprimant k en fonction de E , on obtient :

$$n(E) = N \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (1.5)$$

1.3.4.2 Modèle de liaisons fortes

Ce modèle consiste à approcher la fonction d'onde d'un électron comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques. Bien que moins précise que les calculs de structure électronique par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) très utilisée en chimie et en science des matériaux, la description des bandes d'énergie par la méthode des liaisons fortes est très populaire. Elle permet d'analyser et d'interpréter de façon transparente et naturelle les processus de sauts des électrons au travers des différentes hybridations des orbitales au sein de la maille élémentaire du matériau ainsi étudié. Par ailleurs, les calculs de liaisons ($s, p, d...$) fortes présentent aussi le grand avantage de réduire considérablement le temps des calculs numériques par rapport à des méthodes de calculs de structure électronique plus sophistiquées tout en permettant de produire des résultats qualitatifs et quantitatifs corrects sur de très grosses cellules. Il s'agit donc d'une méthode efficace et intuitive. Cette méthode de calcul a connu, ces dernières années, un fort regain d'intérêt avec l'explosion des études de nanostructures de graphène et l'intérêt grandissant pour les calculs de transport électronique [15]. Historiquement introduite par Slater et Koster [16], la méthode des liaisons fortes permet, à l'origine, de construire un modèle semi-empirique de la structure électronique d'un matériau, au travers de laquelle les éléments de matrice d'énergie cinétique du Hamiltonien issus du recouvrement entre les orbitales sont traités comme des paramètres ajustables permettant de décrire les résultats expérimentaux ou les structures de bandes issues

de calculs plus sophistiqués comme la Théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory)

La première exploitation des calculs *ab-initio* ou du premier principe a été abordée en 1985, par Car et Parrinello [17]. Dès lors, cette méthode de calcul a porté ses fruits et essaimée dans de nombreuses directions de la recherche, surtout avec la disponibilité d'ordinateurs de plus en plus puissants grâce aux avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique. La simulation de cette méthode sur un ordinateur, offre une manière qualitative d'étudier les propriétés de la matière et donne au simulateur une possibilité d'établir le modèle d'un vrai système de celle-ci afin d'explorer son comportement. Ces calculs *ab-initio* constituent le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les codes de calcul de cette théorie prennent en compte tous les types de matières (solide, liquide ou gaz) à explorer. De ce fait, Ils sont devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser des variables ajustables. Le point de départ de son développement est l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger est l'équation très utilisée en mécanique quantique. Elle est généralement considérée comme l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un corps donné, à l'exemple d'un corps cristallin. Ce dernier est considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules de ce corps peut être décrit par l'équation de Schrödinger suivante :

$$\widehat{H}\psi(r_j, R_a) = E\psi(r_j, R_a), \quad (1.6)$$

où \widehat{H} est l'opérateur Hamiltonien du corps cristallin (cristal), qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et énergie potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons ; E est l'énergie totale du cristal et $\psi(r_j, R_a)$ est la fonction d'onde du

système. Elle est donnée par :

$$\psi(r_j, R_a) = \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, R_1, R_2, R_3, \dots), \quad (1.7)$$

où R_a ($a = 1, \dots, N_a$) représente les coordonnées des noyaux ; N_a est le nombre d'atomes du système ; r_i ($i = 1, \dots, N_e$) représente les coordonnées d'électrons et N_e est le nombre d'électrons dans le système. L'opérateur Hamiltonien H est la somme de toutes les énergies du système, notamment :

— L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_i^{N_e} T_i = \sum_i^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right), \quad (1.8)$$

où m est la masse de l'électron.

— L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_a = \sum_i^{N_a} T_i = \sum_i^{N_a} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2M} \right), \quad (1.9)$$

où M est la masse du noyau. Cette équation contient $3(Z + 1)N_a$ variables. Etant donné qu'un solide cristallin peut renfermer environ 5^{22} atomes dans un volume de 1cm^3 , pour $Z = 30$ (Zinc) par exemple, le nombre de variables sera presque égal à $\frac{4 \cdot 10^{24}}{\text{cm}^3}$. Par conséquent, Il est plus évident que l'on ne saurait obtenir une solution exacte à cette équation car il s'agit d'un problème à N corps, donc difficile, voir quasi-impossible à résoudre avec les méthodes traditionnelles (système des équations). En revanche, Si l'on parvient à trouver un potentiel effectif adéquat, on aura transformé ce problème à N corps en N problèmes à un seul corps, que l'on pourra certainement résoudre numériquement. C'est précisément ce que permet l'équation de Kohn-Sham, qui exprime ce potentiel effectif comme une fonctionnelle de la densité électronique.

1.4.1 Equations de Kohn Sham

Le principe de déterminer l'état fondamental, est d'annuler les forces s'exerçant sur les atomes afin d'obtenir le minimum absolu de l'énergie totale du système, en utilisant les équations

de Kohn-Sham.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

Où V_{eff} est le potentiel effectif qui contient : le potentiel externe (par exemple, due aux noyaux) $V_{\text{ext}}(r)$; le potentiel de Hartree $V_{\text{Hartree}}(n)$ (voir en annexe), qui représente l'interaction électrostatique entre les électrons; le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(n)$, qui prend en compte les effets quantiques de l'échange et de la corrélation entre les électrons. r représente la position des électrons dans le système quantique étudié. n est la densité électronique. ϵ_i est l'énergie des orbitales Kohn-Sham. ψ_i sont les fonctions d'onde Kohn-Sham.

Afin de mieux connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale qui ne représente qu'un seul minimum. Une des méthodes consiste à partir d'un jeu de fonctions d'ondes initiales, à construire la densité électronique et le Hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, puis diagonaliser le Hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouveau Hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto-cohérence représentée sur la Figure 1.10. Cette figure présente l'organigramme représentant le principe de résolution des équations de Kohn-Sham par la diagonalisation de la matrice Hamiltonien.

1.4.2 Approche Pseudo-Potentiel

Le problème qui se pose dans les méthodes précédentes est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d . Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé. L'approche des pseudopotentiels est donc basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par les électrons de valence. On cherche à étudier de ce fait, le système noyau+électrons et donc à calculer :

$$E_{\text{ext}}[n(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) dr, \quad (1.11)$$

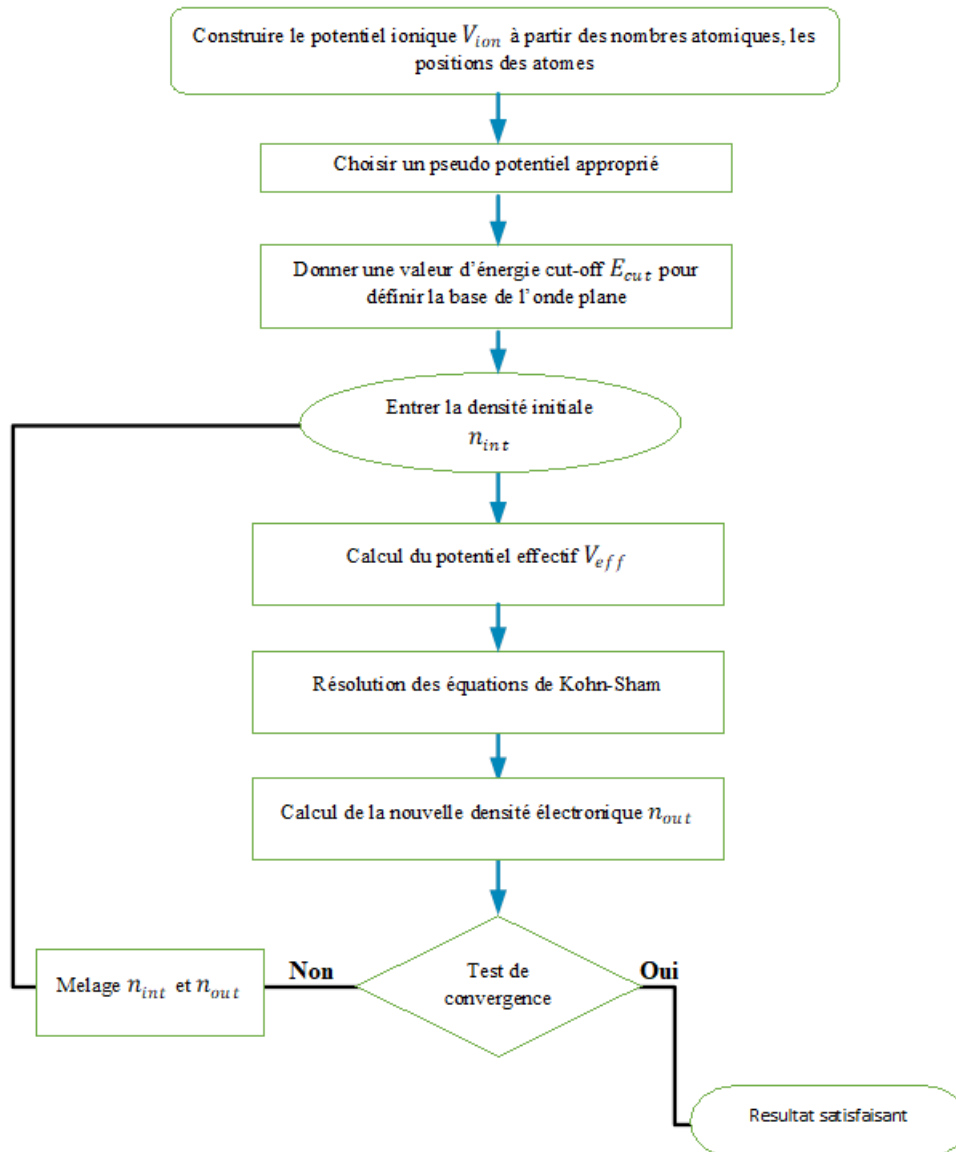


Figure 1.10 – Processus du cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn Sham.

où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus et Ω le volume de la cellule. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes, car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau (voir la Figure 1.11). Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques. L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de structure électronique par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudopotentiel effectif. Ces pseudopotentiels sont des potentiels qui conduisent,

pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon choisi, appelé rayon de coupure r . Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions, possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'onde réelles. Les pseudo-potentiels ont été créés en partant du constat que les fonctions d'onde ont des comportements très différents en fonction de la région dans laquelle on les considère. Elles présentent des variations très rapides près du noyau alors qu'elles ont un comportement plus monotone plus loin de celui-ci. Par exemple, les fonctions d'onde atomiques $3s$, qui doivent être orthogonales aux fonctions d'onde $1s$ et $2s$, ont une partie radiale qui présente deux nœuds. Elles oscillent donc beaucoup près du cœur (Figure 1.11). Pour faire une bonne description de ces fonctions d'onde, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire. Les pseudo-potentiels sont utilisés pour contourner ce problème. On sépare les électrons de l'atome en électrons de cœur et en électrons de valence. Les électrons de valence sont les électrons des couches les plus externes qui interviennent dans la liaison chimique. On a alors un ion rigide formé du noyau et des électrons de cœur, en interaction avec les électrons de valence. En plus de cette séparation entre les électrons de cœur et de valence, l'idée des pseudo-potentiels est de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudo-fonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. On parle alors de pseudisation de la fonction d'onde. La fonction d'onde non pseudo est appelée fonction d'onde "all électron", pour la dissocier de la pseudo-fonction d'onde. Ces pseudo-potentiels ont les caractéristiques suivantes :

- Les valeurs propres du Hamiltonien construit à partir des pseudo-potentiels doivent être les mêmes que les valeurs propres du Hamiltonien "all électron" (pour les énergies des états de valence).
- A l'extérieur de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde "all électron" coïncident.

Les fonctions d'ondes des électrons de cœur et de valence ne doivent pas se chevaucher. De plus, on suppose que les orbitales associées aux électrons de cœur des différents atomes ne se

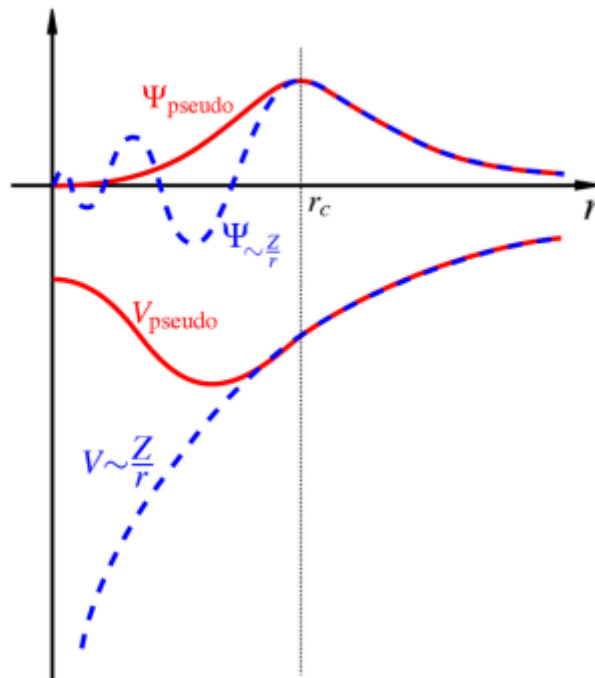


Figure 1.11 – Tracé d'un pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction.

recouvrent pas. Il est possible de séparer les contributions des états de cœur et de valence dans tous les termes de l'énergie. Par exemple, le terme d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[n_v, n_c] = E_x[n_v, n_c] + E_c[n_v, n_c], \quad (1.12)$$

où : $E_{xc}[n_v, n_c]$ est l'énergie d'échange-corrélation totale entre les états de cœur et les états de valence, $E_x[n_v, n_c]$ est l'énergie d'échange entre les états de cœur et les états de valence, $E_c[n_v, n_c]$ est l'énergie de corrélation entre les états de cœur et les états de valence, n_v est la densité électronique des états de valence, et n_c est la densité électronique des états de cœur. L'énergie d'échange E_x et l'énergie de corrélation E_c entre les états de cœur et les états de valence sont des fonctionnelles de la densité électronique des états de cœur et des états de valence.

Il convient de noter que la modélisation précise de l'énergie d'échange-corrélation entre les états de cœur et les états de valence peut être complexe et dépend des approximations et des fonctionnelles utilisées. Différentes approches et fonctionnelles peuvent être employées pour capturer les interactions entre les états de cœur et les états de valence dans les calculs DFT.

1.4.3 Approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation)

Le but de la méthode de la fonctionnelle de la densité est la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation, c'est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou les orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées. Dans la LDA (décrite en annexe), on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (GGA : Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r)). \quad (1.13)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft (PBE) en 1996 [18]. En combinant les résultats de l'approche GGA avec les techniques expérimentales de DRX et d'EXAFS, il devient possible d'affiner les modèles structuraux, de prédire avec précision les propriétés électroniques et thermiques, et d'acquérir une compréhension plus approfondie de l'interaction entre le rayonnement et la matière.

1.5 Notions de base sur l'interaction rayonnement-matière

Lors d'une interaction des rayonnements avec la matière, la totalité ou une partie de leur énergie est cédée lors de la traversée du milieu. Dès cet instant le milieu absorbant subit des

modifications dues à l'absorption des rayonnements, les phénomènes d'excitation de la matière se produisent et conduisent directement à une perte d'énergie incidente. On distingue deux types de rayonnements présentés sur la figure 1.12. On observe qu'à partir de plus de 10 eV que les

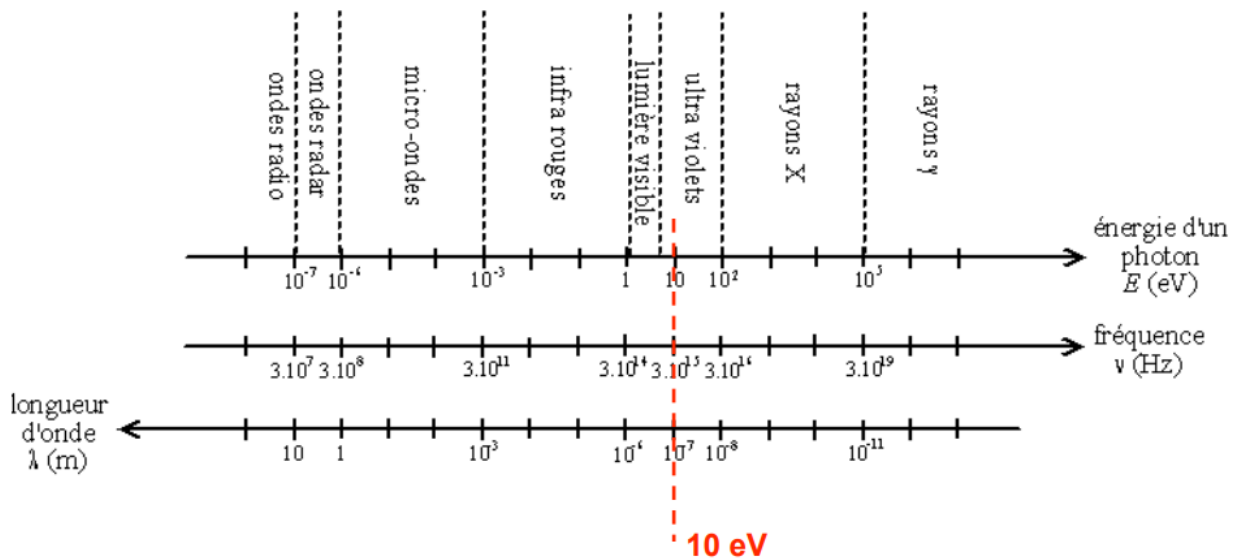


Figure 1.12 – Bande de Rayonnement en fonction de l'énergie en eV.

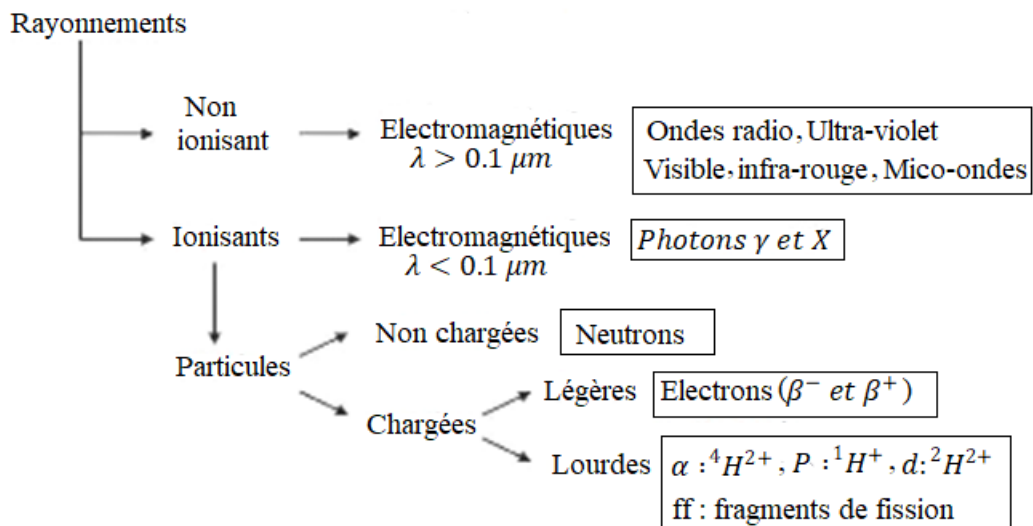


Figure 1.13 – Schéma de classification des rayonnements.

domaines des rayonnements ultra-violet ; rayons X et les rayons γ sont à partir de 10 eV. Les rayons γ sont plus énergétiques que les rayons X utilisés dans ce travail. Les rayonnements X sont les rayonnements électromagnétiques ionisants, de longueur d'onde $\lambda < 0.1\mu m$ comme indique sur la figure 1.13.

1.6 Généralité sur les Rayon X

Les rayonnements X (rayon X) sont électriquement neutres et sont capables de transférer une portion ou la totalité de leur énergie lors d'une interaction avec des particules chargées ou non. Leurs longueurs d'ondes associées se situent entre la limite du rayonnement γ (0,1 Å) et l'UV lointain (100 Å) (Figure 1.14). Ces rayons X ont été découverts en 1895 par Röntgen à Würzburg en Allemagne [19], le symbole X dérivait de l'inconnue X en Mathématiques. En effet, la faculté des rayons X à traverser des parois opaques et à révéler l'intérieur du corps humain, lui a valu un grand retentissement populaire. Les premières applications de ce rayonnement ont été tournées vers l'étude des cristaux afin de mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro. A cet effet, le physicien Laüe a réussi à déterminer la longueur d'onde des rayons X grâce à un réseau cristallin en 1912 [20]. C'est alors que la plupart des scientifiques du début du siècle précédent, comme par exemple Pasteur en biologie, utilisèrent les rayons X pour étudier les corps cristallisés. Les premières applications médicales ont été réalisées par Marie Curie lors de la 1^{ère} Guerre Mondiale pour aider les chirurgiens présents sur le front [21]. Ces rayons X ne sont déviés ni par un champ électrique ni par un champ magnétique. Ils ne sont donc pas constitués de particules chargées, ils n'ont pas de masse. Ce rayonnement est produit à partir des tubes (tubes de Coolidge) ou dans un centre synchrotron.

1.7 Effets de l'interaction des Rayonnements avec la matière

La figure 1.14 présente les différents processus obtenus après l'interaction du rayonnement avec la matière. On observe que lors de la traversée d'un rayonnement (faisceau incident) sur la matière (échantillon), il interagit avec celle-ci et produit des effets (electrons Auger, rayons X, Lumière, électrons : primaires retrodiffusés ; secondaires ; absorbé ; diffusé ou transmis). Lorsqu'il s'agit d'un faisceau X incident, on peut avoir trois types d'interaction en fonction de la quantité de son énergie :

- Les photons de faible énergie agissent essentiellement par **effet photoélectrique**. Cet effet est lié à l'absorption des rayons X et à l'émission des électrons par le matériau irradié.
- Les énergies intermédiaires des rayons X agissent surtout par **effet compton**. Cet effet a lieu avec un ou plusieurs électrons de l'atome. Cette interaction qui ne peut donner lieu à des phénomènes d'interférences, participe au bruit de fond de l'analyse de diffraction. En effet, pendant le choc avec un électron du matériau irradié, le photon X (aspect corpusculaire du rayonnement) perd une partie de son énergie et le rayonnement diffusé ($\lambda > \lambda_0$) est incohérent. L'énergie perdue modifie la quantité de mouvement de l'électron.
- Les rayonnements ionisants cèdent en totalité ou en partie leur énergie à la matière traversée, cette dernière subit en retour des modifications physiques, chimiques ou thermiques. Cette interaction est dite élastique ou **diffusion cohérente dite effet Thomson**. Au cours de ce phénomène, le rayonnement X conserve sa longueur d'onde après avoir traversé le matériau et si ce dernier est cristallisé, la diffusion donnera lieu au phénomène de diffraction.

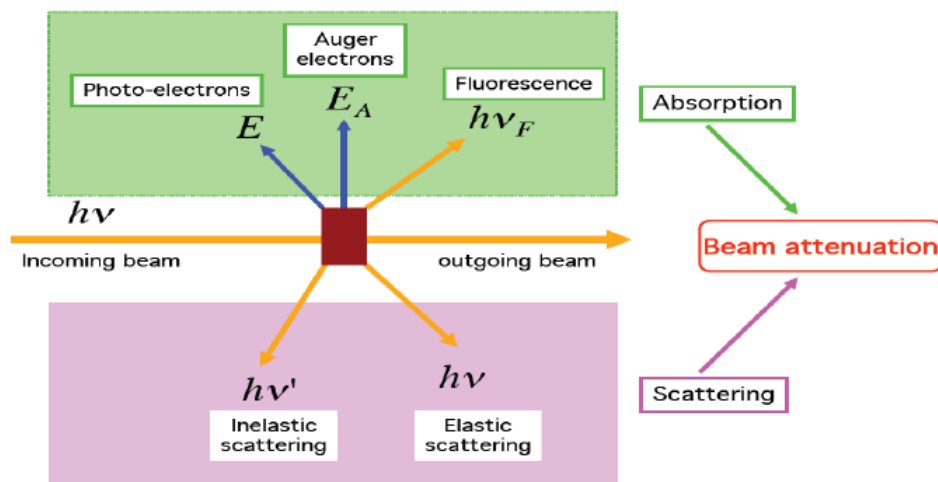


Figure 1.14 – Processus d'interaction d'un rayonnement avec la matière [22].

1.7.1 Effet photoélectrique

Lorsqu'un atome en surface d'un échantillon est excité par des rayons X ou des électrons de forte énergie (supérieure au seuil d'ionisation), un électron est émis depuis une couche électronique interne, laissant un état vacant. Le système ainsi excité peut se désexciter en comblant la lacune électronique par un électron des couches externes. L'énergie disponible associée à cette transition

peut :

- conduire à l'émission d'un photon X : c'est la fluorescence X ;
- être absorbée par un électron des couches externes, qui sera à son tour éjecté de l'atome (émission d'un électron Auger).

En effet, au cours de ce phénomène, le photon X est absorbé par un électron de cœur de l'atome absorbeur, entraînant l'expulsion d'un électron hors du cortège électronique. Le « photoélectron » peut être vu comme un électron libre d'énergie cinétique $h\nu_0 - E_l$, où $h\nu_0$ est l'énergie du photon absorbé et E_l l'énergie de liaison de l'électron avant son expulsion. Ce processus n'est observé que si $h\nu_0 \geq E_l$. Il y a donc un effet de seuil par rapport à l'énergie du photon incident. L'atome ionisé se trouve dans un état excité et instable. Le retour à l'état fondamental se fait par des transitions électroniques depuis les niveaux d'énergie supérieure vers le niveau vacant, en suivant soit un processus radiatif (fluorescence), soit un processus non radiatif (effet Auger).

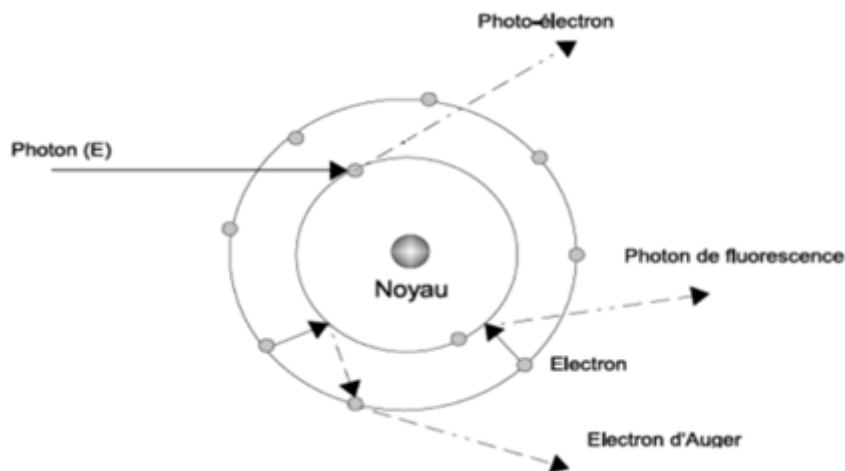


Figure 1.15 – Processus d'effet photoélectrique

1.7.1.1 Fluorescence

La fluorescence est un processus radiatif de dés-excitation de l'atome ionisé. Lorsqu'un électron vient combler le niveau vacant depuis un état lié d'énergie supérieure, un photon est émis hors de l'atome avec une énergie $h\nu$ correspondant à la différence d'énergie des états de départ et d'arrivée de la transition. Ce processus est présenté sur la Figure 1.15 a). Notons que l'émission du photon de fluorescence se fait avec la même probabilité dans toutes les directions

de l'espace (émission isotrope).

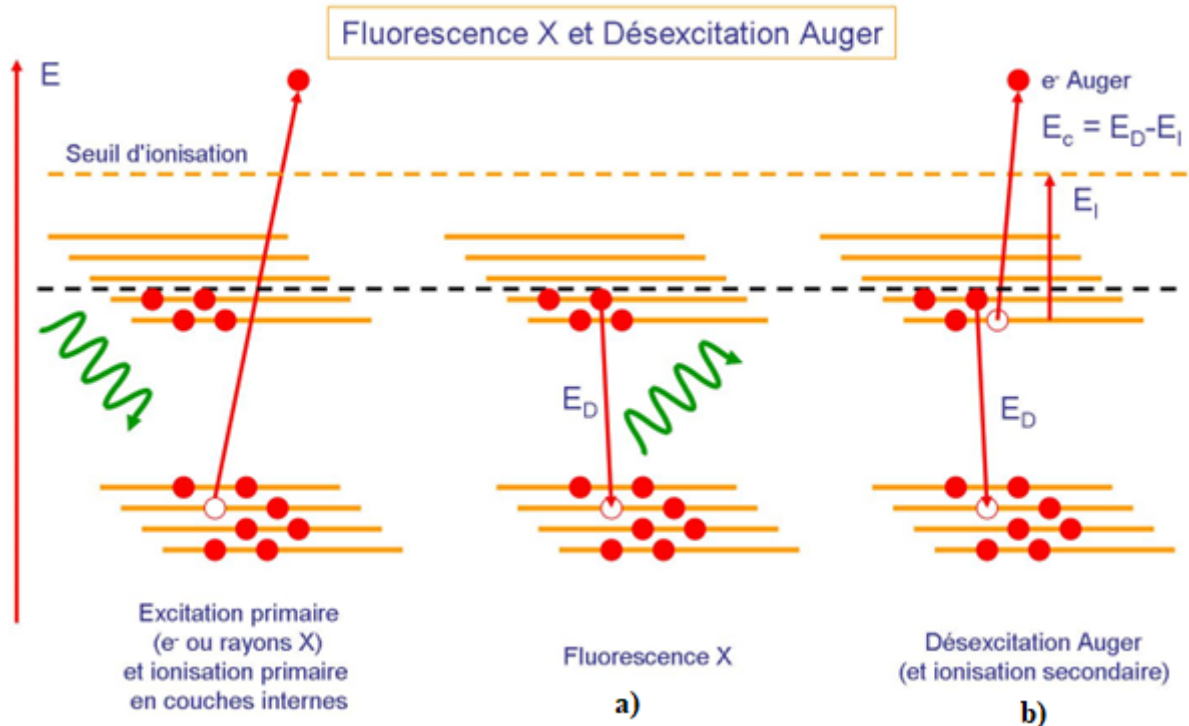


Figure 1.16 – a) Fluorescence X et b) Désexcitation Auger [23].

1.7.1.2 Effet Auger

L'énergie des électrons secondaires émis (Figure 1.15 b)), est ainsi fixée par la différence entre l'énergie gagnée lors de la transition électronique de désexcitation interne entre les états électroniques impliqués et l'énergie nécessaire pour ioniser l'atome (potentiel d'ionisation). La différence d'énergie, fixée par la spectroscopie et donc la nature de l'atome concernée, est emportée sous forme d'énergie cinétique par l'électron émis. L'analyse en énergie des électrons émis permet ainsi de déterminer la nature des atomes présents à la surface d'un échantillon. C'est la "spectrométrie Auger".

1.7.2 Diffusion Compton

1.7.2.1 Diffusion incohérente

Une partie seulement du rayonnement diffusé a une longueur d'onde égale à celle de la radiation incidente.

L'autre a une longueur d'onde légèrement supérieure, l'écart dépendant de l'angle de diffusion. Ce second rayonnement, découvert par Compton en 1923 [24], est interprété en considérant la nature corpusculaire de la lumière. On représente la diffusion comme le résultat d'un choc entre un photon incident $h\nu_0$ et l'électron libre ou faiblement lié. Sur la figure 1.17 a, un photon incident et l'électron au repos sont représentés à gauche, la partie droite de la figure représente la situation après collision : le photon est dévié et a subi une perte d'énergie $\nu' < \nu_0$, tandis que l'électron est mis en mouvement. A côté de chaque représentation d'une particule, on indique le couple (énergie, quantité de mouvement) qui la caractérise. On obtient ainsi, deux types de diffusion Compton incohérente couramment rencontrés :

- Diffusion Compton incohérente photons X-électron : Ce type de diffusion se produit lorsque des photons interagissent avec les électrons d'un matériau. L'énergie et la quantité de mouvement du photon sont modifiées lors de la collision avec l'électron, ce qui entraîne une perte d'énergie et un changement de direction du photon diffusé ;
- Diffusion Compton incohérente photons X -noyau : Dans ce cas, la diffusion Compton incohérente se produit lorsqu'un photon interagit avec le noyau d'un atome dans le matériau. Le photon transfère une partie de son énergie au noyau, ce qui entraîne une modification de l'énergie et de la direction du photon diffusé.

1.7.2.2 Diffusion cohérente

Le transfert d'énergie du photon vers l'électron peut être calculé dans le cas d'un électron libre initialement au repos tel que vu sur la figure 1.17 b. En exprimant dans un cadre relativiste la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on trouve la loi de variation de la longueur d'onde « Compton » en fonction de l'angle de diffusion du photon incident ψ :

$$\lambda_c - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \psi). \quad (1.14)$$

Dans la matière, l'effet Compton concerne majoritairement des électrons faiblement liés. L'électron ne se trouvant pas initialement au repos, la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas rigoureusement égale à la valeur calculée ci-dessus : il faut dans ce cas tenir compte de l'effet

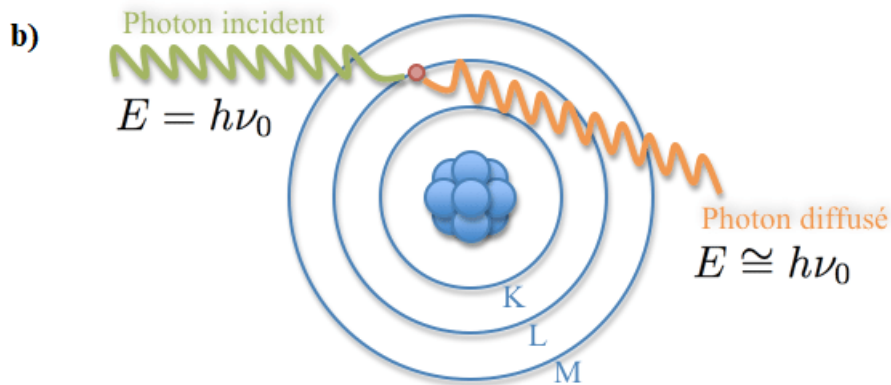
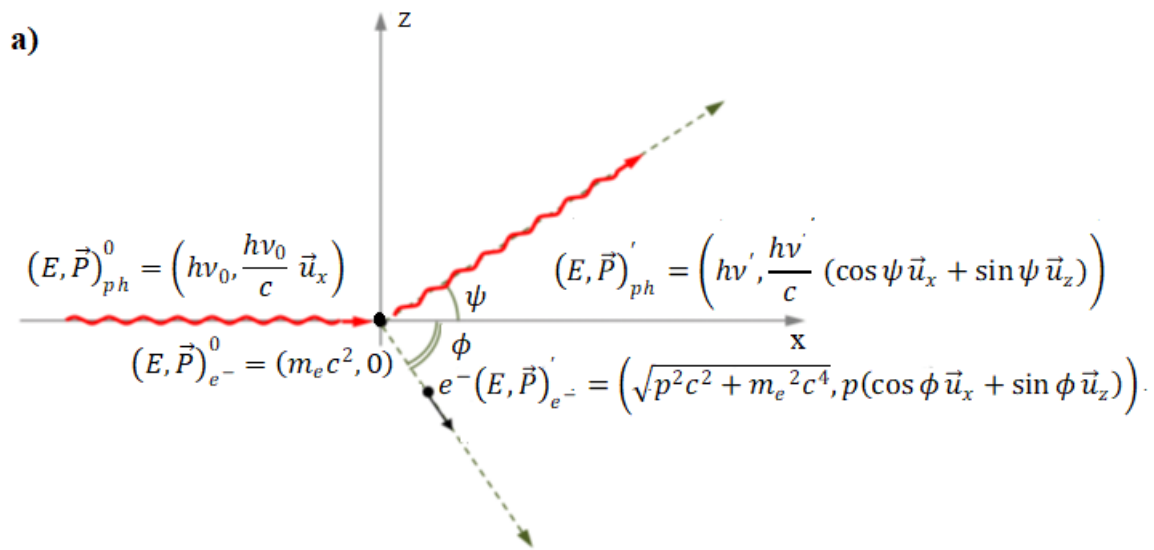


Figure 1.17 – Diffusions Compton : a) Incohérente b) cohérente.

Doppler lié à la quantité de mouvement initiale de l'électron. En pratique, la longueur d'onde des photons diffusés par effet Compton à l'angle ψ est distribuée sur une certaine largeur autour de la valeur calculée pour l'électron initialement au repos.

1.7.3 Diffusion Thomson

Le processus de diffusion élastique peut se comprendre dans le cadre de la théorie classique de l'électromagnétisme. En supposant l'onde incidente polarisée linéairement suivant z tel que présenté sur la figure 1.18, on peut écrire l'expression du champ associé en un point M de coordonnées (x, y, z) :

$$E = E_0 \exp j(kx - \omega t). \quad (1.15)$$

Ce champ exerce une force périodique dans le temps sur les électrons présents dans la matière. Ceux-ci oscillent alors à la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$, et réémettent un rayonnement à cette fréquence sous la forme d'une onde sphérique. L'expression du champ électrique réémis est alors donnée par l'équation suivante :

$$\vec{E}_{diff}(r, \tau, \psi) = -E_0 r_0 \sin \tau \times \left(\frac{\exp j(kr - \omega t + \pi)}{r} \right) \vec{u}_z, \quad (1.16)$$

où $r_0 = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0 m c^2)}$ est le rayon classique de l'électron. Il indique la probabilité de diffusion élastique d'un photon par l'électron. Le terme $\sin \tau \times \left(\frac{\exp j(kr - \omega t + \pi)}{r} \right) \vec{u}_z$ décrit la polarisation et l'amplitude de l'onde diffusée dans un repère de coordonnées sphériques. La polarisation devant être perpendiculaire à l'axe de propagation, on réalise via ce terme, la projection du champ incident sur la direction de polarisation, φ étant l'angle entre la polarisation de l'onde incidente et la direction de propagation de l'onde sphérique au point M. On observe sur la figure 1.18, que les

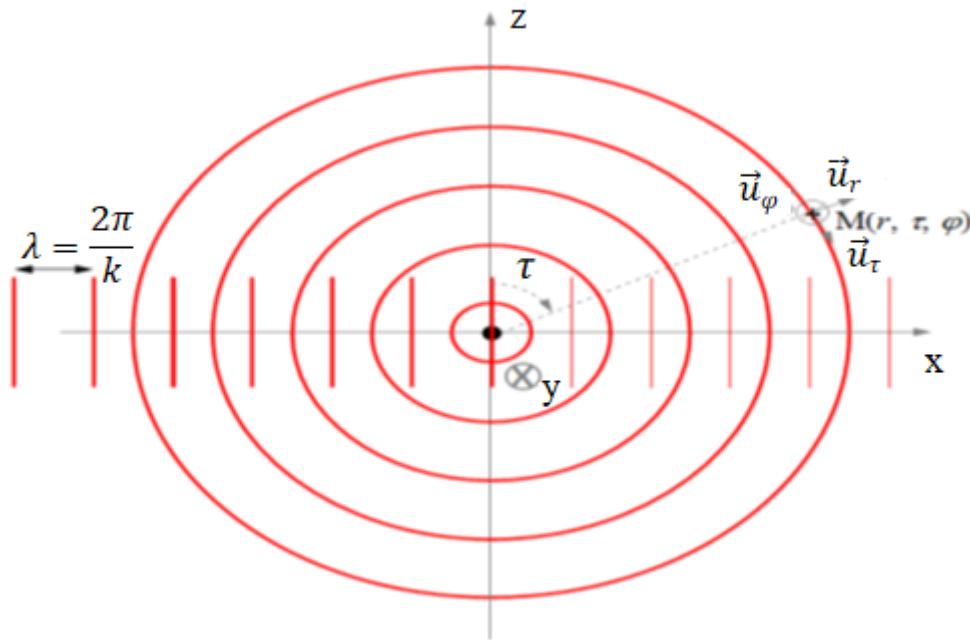


Figure 1.18 – Processus de Diffusion Compton.

fronts d'onde qui sont schématisés sont des points de l'espace pour lesquels la phase de l'onde électromagnétique est constante. La phase est donnée par le terme $(kx - \omega t)$ pour l'onde plane incidente se propageant suivant z, et par $(kr - \omega t + \pi)$ pour l'onde diffusée. Les ondes diffusées élastiquement par les électrons dans la matière ont toutes la même longueur d'onde, et peuvent

donc interférer entre elles. Au niveau atomique, l'amplitude du champ associé aux ondes diffusées va s'écrire :

$$\vec{E}_{diff}(r, \tau, \psi) = -E_0 r_0 \times f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \times \sin \tau \times \left(\frac{\exp j(kr - \omega t + \pi)}{r}\right) \vec{u}_z. \quad (1.17)$$

Le facteur de diffusion atomique $f(\sin \theta \times \lambda)$ est le reflet des interférences entre les ondes diffusées élastiquement par chaque électron d'un atome. L'arrangement des électrons en couches à symétrie sphérique se traduit par une dépendance de f selon l'angle de diffusion 2θ , qui dans les repères définis sur la figure 1.18 se définit comme l'angle entre les directions de \vec{u}_x et \vec{u}_r . Il est à noter que dans les cristaux, l'arrangement périodique des atomes se traduit par des conditions d'interférences constructives pour un nombre limité de directions : la diffusion Thomson est ainsi à l'origine des pics de Bragg. On parle alors de diffraction.

En somme, les interactions rayonnement-matière (ou interactions lumière-matière) décrivent, dans le cadre de la physique (mécanique quantique), les effets d'un rayonnement sur un atome. Il peut naître de l'interaction des rayonnements avec la matière deux types de méthodes d'analyse pour sonder la matière :

- les méthodes de diffraction : lorsque les atomes sont organisés de manière ordonnée (cristal), le rayonnement va être diffusé dans certaines directions de l'espace uniquement ; l'étude de cette répartition spatiale de l'intensité diffusée permet de caractériser l'organisation de la matière ;
- les méthodes spectrométriques : les atomes vont absorber la totalité ou une partie des radiations incidentes et en réémettre d'autres, le spectre d'absorption et de réémission est caractéristique des énergies de liaison de la matière, et donc de sa nature chimique.

Ces deux méthodes sont utilisées dans ce travail à travers la diffraction des rayons X (DRX), et la Spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS)

1.8 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X, est une technique analytique qui fournit des informations sur la structure et l'identification des phases des matériaux cristallins. Elle peut être utilisée pour identifier des cristaux uniques et révéler leur structure. Durant l'analyse DRX, un faisceau de

rayons X est dirigé vers l'échantillon à analyser, et l'intensité de diffusion est mesurée en fonction de la direction de sortie. Par convention, l'angle entre les directions du faisceau entrant et du faisceau sortant est appelé 2θ . Nous présentons dans cette section, le réseau réciproque d'un réseau cristallin, quelques lois de diffractions (Bragg, Friedel..), les principes de diffraction sur cristal et sur poudre.

1.8.1 Réseau réciproque

Le réseau réciproque permet de simplifier certains calculs et surtout est très important pour la théorie de la diffraction des rayonnements par les structures périodiques. Ce réseau est situé dans un espace 3D dont les vecteurs de base \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont définis par rapport aux vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} choisis pour construire un réseau dans un espace dit direct illustré à la figure 1.19. Il s'agit donc du réseau direct. Les vecteurs de base du réseau réciproque peuvent être définis à

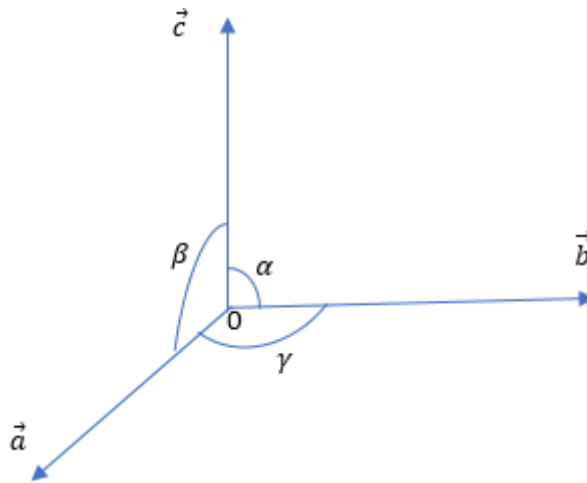


Figure 1.19 – Vecteurs de base du réseau direct

partir des vecteurs de base du réseau direct et du volume V de la maille comme suit :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}; \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}; \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}, \quad (1.18)$$

où \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base du réseau direct et V son volume. En physique du solide et par convention, la base a_i^* du réseau réciproque est définie relativement à la base a_j du réseau direct par : $\frac{a_i^*}{a_j} = 2\pi\delta_{ij}$; avec $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ et $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$. En associant les trois vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* à un triplet d'entiers relatifs $(h \ k \ l)$, on construit donc un réseau triplement périodique

dans lequel on peut regrouper les nœuds en rangées et en plans comme dans le réseau direct. Un vecteur du réseau réciproque est donc fonction des indices de Miller (hkl) suivant l'équation :

$$r_{hkl}^{\vec{}} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (1.19)$$

1.8.2 Conditions de Laue

En 1912 [25], Max von Laue proposa de prouver la supposée nature ondulatoire des rayons X par sa diffraction sur des cristaux. Friedrich et Knipping [25] prirent cette proposition au sérieux et introduisèrent un cristal sur le trajet des rayons après le collimateur d'un tube à rayons X. Sur un écran après le cristal, ils observèrent, comme prévu, des réflexions discrètes (Figure 1.20 a). A l'aide cette expérience, ils prouvaient pour la première fois la structure de réseau spatiale des cristaux. Pour interpréter les résultats, Von Laue considère le cristal comme étant un réseau composé d'un des trois groupes de points équidistants et unidimensionnels. Lors d'une diffraction d'un rayon X sur une rangée de points, la différence de marche de deux rayons de deux points voisins est égale à (Figure 1.20 b) :

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta_2 = a\cos(\alpha_1) - a\cos(\alpha_2), \quad (1.20)$$

où a est l'écart de point ; α_1 : angle d'incidence sur la série de points et α_2 : angle de diffraction du rayon sur la rangée de points. L'interférence est constructive, lorsque Δ correspond à un nombre entier d'ondes λ . Cette condition doit être remplie pour toutes les 3 directions spatiales. Dans un cristal cubique les rangées de points sont perpendiculaires deux à deux avec un écart a constant entre les points. La condition de Laue est alors égale à :

$$\begin{cases} a\cos(\alpha_1) - a\cos(\alpha_2) = h\lambda, \\ a\cos(\beta_1) - a\cos(\beta_2) = k\lambda, \\ a\cos(\gamma_1) - a\cos(\gamma_2) = l\lambda, \end{cases} \quad (1.21)$$

où h, k, l sont des nombres entiers, α_1, β_1 et γ_1 sont les angles du rayon incident et α_2, β_2 et γ_2 sont les angles du rayon diffracté sur les rangées de points. Les nombres h, k, l s'appellent indices de Laue ou indices de Miller. Etant de petits nombres entiers, la condition de Laue peut

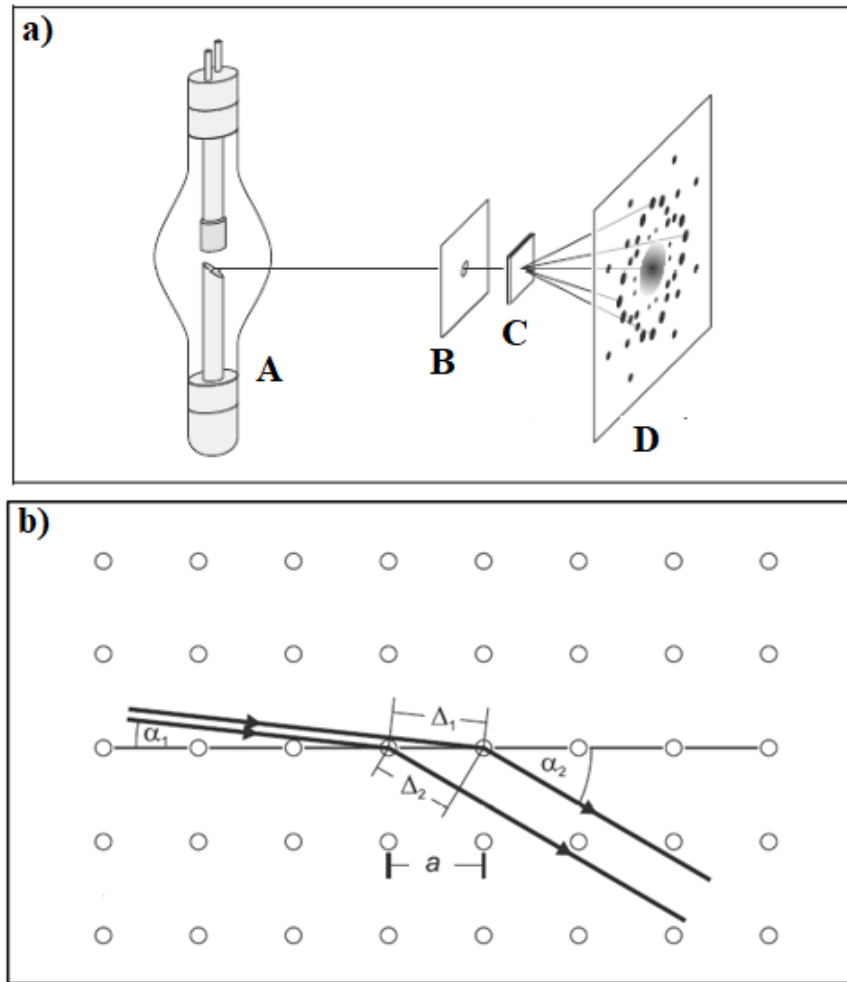


Figure 1.20 – a) Montage expérimental d’enregistrement de diagrammes de Laue d’un monocristal, A : tube à rayons X, B : collimateur, C : cristal et D : film radiographique. b) Représentation bidimensionnel pour calculer la différence de marche $\Delta = \Delta_1 - \Delta_2$ entre deux rayons X voisins lors d’une diffraction à une série de points dans un cristal cubique [26].

être appliquée que pour des longueurs d’ondes bien “déterminées”.

Les vecteurs unitaires $u_1(\cos(\alpha_1), \cos(\beta_1), \cos(\gamma_1))$ et $u_2(\cos(\alpha_2), \cos(\beta_2), \cos(\gamma_2))$ indiquant le rayon incident et diffracté sont utilisés pour la condition de Laue (Eq 1.20). On obtient alors : $u_1 - u_2 = \lambda G$. Avec $G = (h, k, l) \frac{1}{a}$. G représente le vecteur du réseau réciproque. La condition de Laue est donc remplie, lorsque h , k et l sont des nombres entiers, et mènent également à la loi de Bragg.

1.8.3 Loi de Bragg

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915

[27]. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés les rayons X qui irradient le cristal. La Figure 1.21 présente deux plans de la famille des plans (hkl) en conditions de diffraction traduisant la loi de Bragg. Cette loi exprime le fait que la diffraction a lieu quand la différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est égale à λ . Le rayonnement X diffusé élastiquement par

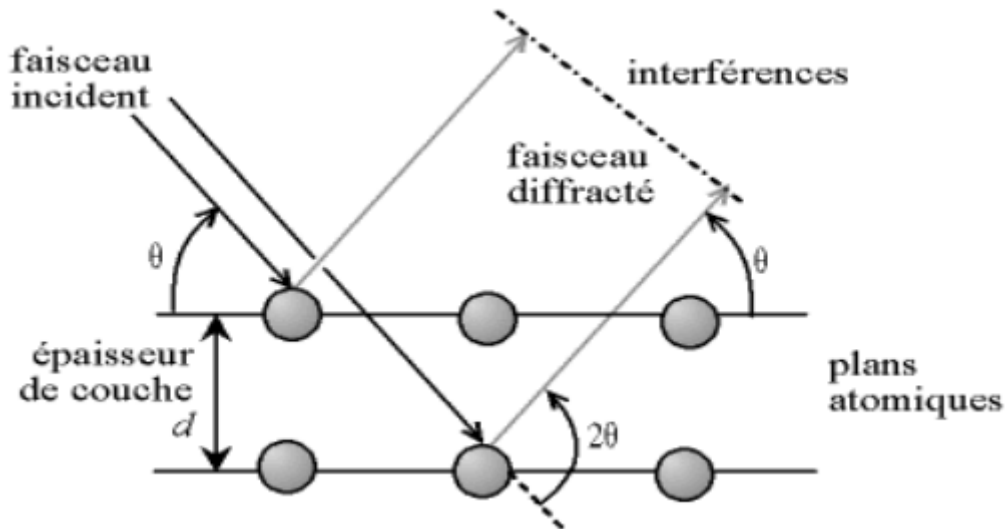


Figure 1.21 – Loi de Bragg, réflexion par des plans réticulaires(hkl) [28].

un échantillon cristallin présentant des interférences constructives dans un nombre très limité de directions. Ce phénomène de diffraction est modélisé par la loi de Bragg [29] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (1.22)$$

Où d_{hkl} désigne la distance inter réticulaire des plans de la famille (hkl), θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), n est l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde des photons diffusés. Lorsqu'une famille de plans (hkl) est en condition de diffraction, les faisceaux de rayons X incident et diffracté se trouvent dans une géométrie de réflexion sur ces plans tels qu'observés sur la Figure 1.21.

1.8.4 Construction d'Ewald

Le cristal diffracté placé en P (Figure 1.22) reçoit un faisceau de vecteur d'onde \vec{s}_p . Soit la sphère dite « sphère d'Ewald » de centre P et de rayon $R = \frac{1}{\lambda}$. Le faisceau incident traverse

la sphère en O tel que présenté sur la Figure 1.22. Si le vecteur $\vec{OS} = \frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}$ est tel que PS est une direction de diffraction, alors S est un nœud du réseau réciproque construit avec le point O comme origine (nœud 000). Réciproquement, les directions de diffractions possibles sont les directions définies par les droites joignant l'origine P aux nœuds du réseau réciproque qui sont situés sur la sphère d'Ewald. La Figure 1.22 nous présente un cristal orienté de telle manière qu'un nœud du réseau réciproque soit situé sur la sphère de réflexion. On projette ce qui se passe dans l'espace réel en plaçant le cristal en P et en inclinant ses plans (hkl) d'un angle θ par rapport à la direction du rayonnement incident S_0 . L'angle entre les rayonnements incident et diffracté est 2θ . Avec un cristal orienté de manière aléatoire, il n'y a en général pas de rayon diffracté comme

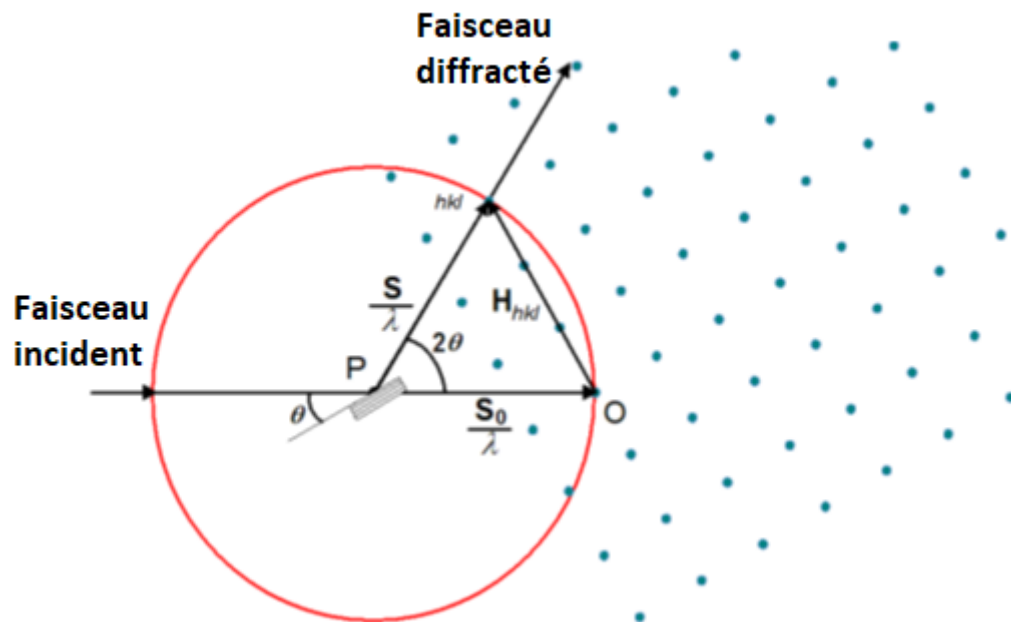


Figure 1.22 – Diffraction d'Ewald.

on peut l'observer sur la Figure 1.23. Il faut tourner le cristal autour de O pour amener un nœud du réseau réciproque sur la sphère. Lors de la rotation du cristal autour de P, le réseau réciproque tourne autour du point O.

1.8.5 Loi de Friedel

La loi de Friedel est une loi utilisée en cristallographie, découverte par le minéralogiste et cristallographe Georges Friedel en 1913 [30]. Cette loi stipule que si on compare les intensités des réflexions sur les deux faces opposées d'un plan (h k l), la figure de diffraction possède toujours

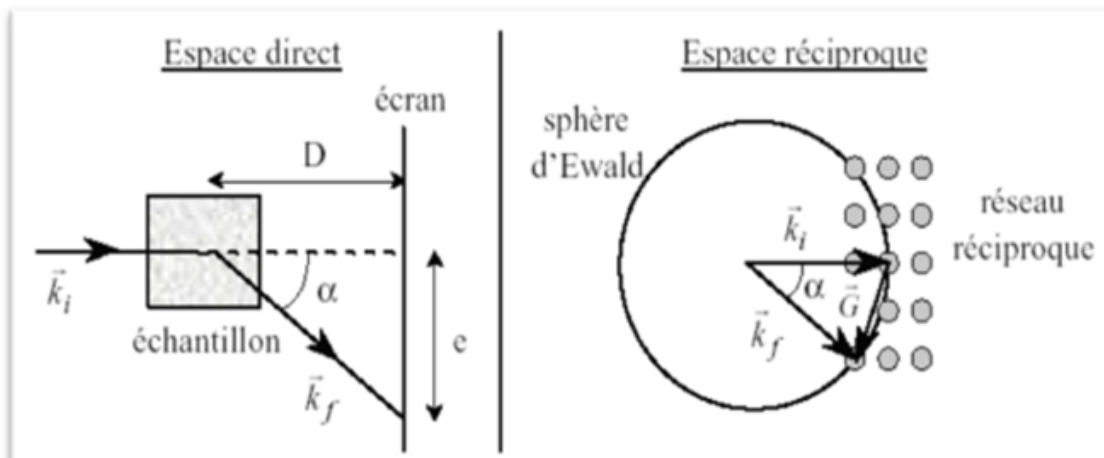


Figure 1.23 – Ecart entre les points de diffraction d'Ewald sur l'écran

un centre de symétrie, même si le cristal est non-centrosymétrique et l'intensité diffractée par un plan (hkl) est identique à celle d'un plan $(-h,-k,-l)$. En effet, on considère une réflexion sur une famille de plans (hkl) , caractérisée par un vecteur \vec{S} , et une réflexion sur une famille de plans $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ dont le vecteur diffraction est $-\vec{S}$. Le facteur de structure pour la famille $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ est :

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \sum f_k \exp(-2\pi i \vec{H} \vec{r}_k). \quad (1.23)$$

Si les facteurs de diffusion atomiques de tous les atomes de la maille sont réels, le facteur de structure de la famille $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ est le complexe conjugué du facteur de structure de la famille (hkl) :

$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = F_{hkl}^*$. On en déduit la loi de Friedel :

$$I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = I_{hkl}^* = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \cdot F_{hkl}. \quad (1.24)$$

A cause de la loi de Friedel, dans le cas d'un effet de dispersion anormale faible, les méthodes de diffraction permettent de définir la classe de Laue d'un cristal mais pas son groupe ponctuel.

1.8.6 Facteur de structure

Dans un cristal les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements X utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde de l'ordre d'Angstron. Ces rayonnements vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Les résultats des expériences de diffraction vont permettre d'avoir accès aux cartes de densités

électroniques de la maille cristalline. En effet, chaque atome de numéro atomique Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron j a sa propre densité électronique $\rho(r)_j$ et un facteur de forme f_e . f_a est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome.

$$f_a = \sum \rho(Q)_j e^{iQr} dV(r). \quad (1.25)$$

Ce facteur de diffusion atomique f_a est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de 2θ , le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électron Z . Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel. Ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Le phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougeant autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope. La maille contenant généralement plusieurs atomes, convient pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_{\text{atomes } j} f_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) \exp\left(-B_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)), \quad (1.26)$$

avec x_j, y_j, z_j les coordonnées réduites de l'atome j dans la maille, $f_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$, le facteur de forme de l'atome j et B_j le facteur d'agitation thermique. Cette dernière réduit la cohérence de diffraction entre atomes équivalents dans des mailles différentes. Le facteur $f_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ varie en fonction de l'angle de Bragg θ ; il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ($\theta = 0$), car l'ensemble du cortège électronique de l'atome participe à la diffraction. Quand θ augmente, il diminue, du fait de la perte de cohérence entre les ondes diffusées par différentes portions de l'atome. Pour chaque élément chimique, la variation de la

fonction $f(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ est modélisée par une superposition de quatre exponentielles :

$$f(\frac{\sin\theta}{\lambda}) = a_1 \exp -b_1(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2 + a_2 \exp -b_2(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2 + a_3 \exp -b_3(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2 + a_4 \exp -b_4(\frac{\sin\theta}{\lambda})^2 + c. \quad (1.27)$$

Les paramètres a_j , b_j et c sont tabulés [31]. F_{hkl} peut être exprimé comme étant la somme vectorielle des facteurs de diffusion atomique f_j associés à chaque atome de la maille cristalline [31]. L'intensité diffractée mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure et permet de déterminer la nature atomique des éléments chimiques et leur position dans la maille ; il est donc possible de caractériser entièrement le motif cristallin.

1.9 Intensité diffractée

Les mesures expérimentales déterminent l'intensité diffractée I en fonction de l'angle de Bragg θ . Après soustraction du fond continu, on peut mesurer pour chaque pic cette intensité I_{hkl} , c'est-à-dire l'aire sous la courbe $I(\theta)$. Cette intensité permet de remonter au carré du module du facteur de structure F_{hkl} en prenant en compte un certain nombre de facteurs de proportionnalité. La formule qui relie I_{hkl} d'un pic de diffraction au facteur de structure dans une expérience de diffraction des rayons X s'écrit :

$$I_{hkl} = I_0 \lambda^3 r_0^2 \frac{V}{V_m^2} \frac{1}{\omega} [L][P][A][D][E]|F_{hkl}|^2, \quad (1.28)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, λ Sa longueur d'onde, r_0 le rayon classique de l'électron, V_m le volume de la maille élémentaire, V le volume de l'échantillon diffractant, ω la vitesse de balayage angulaire (rotation du cristal autour de l'axe ω), $[P]$ le facteur de polarisation ; $[A]$ est un facteur qui tient compte des effets d'absorption, $[E]$ tient compte des effets d'extinction et $[D]$ est le facteur de Debye-Waller, qui provient du fait que les atomes vibrent autour de leur position moyenne.

La diffraction des rayons X ainsi présentée est une technique couramment utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Lorsque des rayons X traversent un échantillon cristallin, ils interagissent avec les atomes, provoquant ainsi une diffraction des rayons X. Cette analyse des

motifs de diffraction permet de déterminer les positions atomiques, les distances interatomiques et les angles de liaison. Cependant, bien que la diffraction des rayons X fournisse des informations sur la structure cristalline globale, la spectroscopie d'absorption des rayons X, notamment l'EXAFS, offre la possibilité d'explorer les interactions atomiques spécifiques et les propriétés locales.

1.10 Spectroscopie d'absorption des rayons X : EXAFS

La spectroscopie d'absorption de rayons X est basée sur l'effet photoélectrique issu de l'excitation d'électrons des niveaux de cœur (K, L ou M) par absorption de photons X [32]. Cette excitation génère des photoélectrons qui transitent vers les états vides situés au-dessus du niveau de Fermi (ou l'orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie). La probabilité de transition de ces photoélectrons dépend de la densité d'état accessible, elle-même étroitement liée à la géométrie autour des atomes absorbeurs. En faisant varier l'énergie des photons incidents autour du seuil d'ionisation d'un élément chimique présent dans le matériau, il est ainsi possible d'obtenir un spectre caractéristique de la structure électronique et de l'environnement local de cet atome. Elle constitue de nos jours, l'un des outils les plus puissants pour l'étude des propriétés physicochimiques de la matière inerte ou vivante.

1.10.1 Formalisme Mathématique

La formulation du signal EXAFS suppose en premier lieu une approche semi-classique, i.e. le caractère quantique de la matière est pris en compte alors que le rayonnement électromagnétique est décrit par l'électromagnétisme classique. De plus, on suppose que seulement un électron intervient dans le processus (approximation monoélectronique) et que cet électron a une énergie cinétique suffisamment grande pour être considéré comme libre. Son énergie cinétique E_c est alors telle que :

$$E_c = h\nu - E_{seuil} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (1.29)$$

où m_e est la masse de l'électron et k le vecteur d'onde associé à l'onde électronique. Si k est exprimé en \AA^{-1} et E_c en eV, la relation précédente s'écrit : $E_c = 4k^2$.

1.10.2 Le coefficient d'absorption donné par la règle d'or de Fermi

La règle d'or de Fermi est une formule qui permet de calculer le coefficient d'absorption des matériaux pour les photons ou les particules chargées. Plus spécifiquement, dans le contexte des rayons X, la règle d'or de Fermi fournit une relation entre le coefficient d'absorption linéique (μ) et la concentration des atomes du matériau ainsi que la longueur d'onde des rayons X incidente. L'équation du coefficient d'absorption selon la règle d'or de Fermi est la suivante :

$$\mu \propto \sum |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + h\nu), \quad (1.30)$$

où $|i\rangle$ et $\langle f|$ sont les fonctions d'onde de l'atome dans l'état initial et final. H est l'hamiltonien d'interaction rayonnement-matière. On se place dans l'approximation dipolaire électrique : l'hamiltonien d'interaction est alors égale à $r \cdot \vec{e}$ où \vec{e} est le vecteur polarisation du champ électrique. Cette approximation reste valide tant que $k_{\text{photon}} a \ll 1$ où a est la dimension de la région d'interaction. L'ordre de grandeur de la dimension de la région d'interaction est donné par l'extension spatiale des orbitales $1s$ qui est égale, dans le cas d'un modèle hydrogénoïde, à $\frac{a_0}{Z}$, où a_0 est le rayon de Bohr et Z le numéro atomique. Par exemple, au seuil K du zinc ($\gg 10keV$), $k_{\text{photon}} = \frac{E}{\hbar c} \gg 5 \text{\AA}^{-1}$, $a \gg 0.02\text{\AA}$ et donc $k_{\text{photon}} a \ll 1$. On suppose une diffusion simple, c'est-à-dire que seuls sont pris en compte les trajets aller et retour de l'électron de l'atome central vers chacun de ses voisins. La fonction d'onde dans l'état final $\langle f|$ s'écrit comme la somme d'une fonction $\langle f_0|$ décrivant l'atome central isolé et d'une perturbation $\langle \delta f|$ due à la rétro diffusion par l'atome voisin. L'élément de matrice au premier ordre s'écrit :

$$\mu \propto \sum |\langle f | H | i \rangle|^2 + 2 \text{Re} \langle \delta f | H | i \rangle \times \langle f | H | i \rangle, \quad (1.31)$$

où le premier terme correspond à l'absorption atomique m_0 . Le signal EXAFS étant la composante oscillante, il s'exprime sous la forme :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\langle \delta f | H | i \rangle}{\langle f_0 | H | i \rangle} \right]. \quad (1.32)$$

Il reste à exprimer $\langle \delta f |$ en fonction de $\langle f_0 |$.

— Lorsque le photo électron est éjecté de l'atome central, sa fonction d'onde est $\langle f_0 |$. Lorsqu'il se propage vers l'atome voisin, sa fonction d'onde est de la forme $H_{L+}(kr)$ où H_{L+} est la fonction de Hankel sphérique. De plus, en traversant le potentiel de l'atome central, l'électron subit un déphasage d_L dû à l'interaction coulombienne. La fonction d'onde résultante de l'électron éjecté de l'atome central est donc :

$$\langle \delta f | = \langle f_0 | H_{L+}(kr) \exp(i d_L). \quad (1.33)$$

Dans le cas d'un seuil K, la fonction d'onde initiale de l'électron est de type s ($L = 0$). Les règles de sélection imposant des transitions sur les états $DL = \pm 1$, la fonction d'onde dans l'état final sera de type p ($L = 1$). Par ailleurs, comme l'énergie du photo électron est assez grande, la fonction de Hankel est remplacée par sa forme asymptotique ($kr \gg 1, H_{1+} \gg \frac{i \exp(ikr)}{2kr}$). A l'arrivée sur le diffuseur (soit en $r = R$), la fonction d'onde, notée $\langle f_1 |$, s'écrit alors :

$$\langle f_1 | = \langle f_0 | \frac{i \exp(ikr)}{2kr} \exp(i \delta_L). \quad (1.34)$$

— L'électron est ensuite diffusé par l'atome voisin. La fonction d'onde après diffusion contient la fonction d'onde incidente, ainsi qu'une fonction d'onde spécifique sortant de l'atome diffuseur multipliée par une fonction de diffusion $f(q, k)$. La fonction d'onde après diffusion, notée $\langle f_2 |$, s'écrit :

$$\langle f_2 | = \langle f_1 | \frac{i \exp(ik(R-r))}{(R-r)} f(\theta, k). \quad (1.35)$$

La fonction de diffusion est calculée en supposant que l'onde incidente est plane au lieu d'être

sphérique (approximation des ondes planes). Elle s'écrit :

$$f(\theta, k) = \frac{1}{k} \sum_{L'} (2L' + 1) \exp(i\delta_{L'}) \sin(i\delta_{L'}) P_{L'} \cos(\theta), \quad (1.36)$$

où $P_{L'}$ est le polynôme de Legendre d'ordre L' et $d_{L'}$ le déphasage partiel créé par le potentiel de l'atome diffuseur. Dans le cas de la rétro diffusion, $q = p$, d'où $P_{L'} = (-1)^{L'} f(p, k)$ peut se mettre sous la forme : $|f(p, k)| \exp(iF(p, k))$ où F est la fonction de phase et $|f(p, k)|$ la fonction d'amplitude de rétro diffusion. L'approximation en onde plane est aussi appelée approximation du "petit atome" ou des "hautes énergies". Une illustration en est faite sur la Figure 1.24. L'atome diffuseur est schématisé par une sphère de rayon $|f(p, k)|$. La différence de phase entre le front de l'onde plane et le front de l'onde sphérique est donnée par $D_f = k \frac{|f(p, k)|^2}{R}$ [33]. Celle-ci est donc d'autant plus faible que $|f(p, k)|$ est petit. De plus comme $|f(p, k)|$ varie en $\frac{1}{k}$, l'approximation par une onde plane est essentiellement valable quand kR est grand, c'est-à-dire quand k est grand (énergie cinétique importante) et/ou R est grand.

— Lorsque l'électron revient vers l'atome absorbeur, c'est-à-dire en $r = 0$, il subit à nouveau le déphasage dû à l'atome central. Ce déphasage est supposé être le même qu'à l'aller, c'est-à-dire que le potentiel de l'atome central n'a pas relaxé entre le moment où le photo électron a été émis puis est revenu. Cette hypothèse reste valable tant que l'énergie cinétique est supérieure à environ 100 eV. La fonction résultante, notée $\langle df |$, est donc :

$$\langle df | = |f_2(q = p, r = 0)| > \exp(id_1). \quad (1.37)$$

Soit $\langle df | = \langle f_0 | i \frac{|f(\pi, k)|}{kR^2} \exp[i(2kR + 2\delta_1 + \Phi(\pi, k))]$, d'où comme $\chi(E) = 2 \operatorname{Re}[\frac{\langle df | H | i \rangle}{\langle f_0 | H | i \rangle}]$,

$$\chi(E) = -\frac{|f(\pi, k)|}{kR^2} \sin(2kR + 2\delta_1 + \Phi(\pi, k)). \quad (1.38)$$

— Jusqu'à présent, nous avons considéré que l'électron ne subissait que des phénomènes élastiques et que les distances inter atomiques étaient fixes. La réalité étant différente, des termes correctifs sont introduits dans l'expression de $\chi(k)$.

D'après l'équation 1.29, la somme doit être effectuée sur tous les états finaux qui conservent

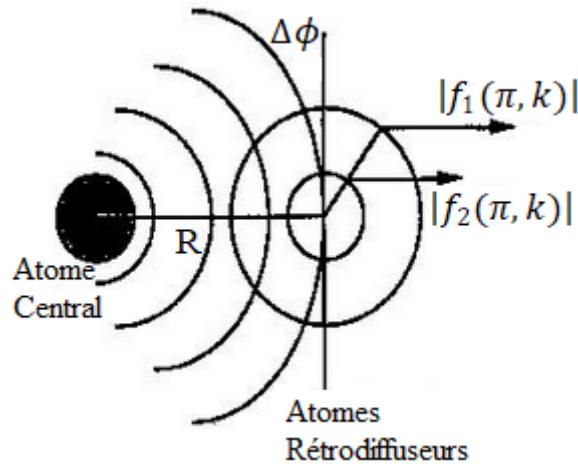


Figure 1.24 – Illustration de la validité du traitement en onde plane pour 2 rayons d'atomes rétro diffuseurs [35].

l'énergie totale du système. Dans les expressions des fonctions d'onde et de l'hamiltonien qui seront écrites par la suite, les facteurs angulaires n'ont pas été pris en compte. Aussi l'expression du signal EXAFS obtenue à la fin de ce paragraphe ne sera valable que pour un composé isotrope.

1.10.3 Processus inélastiques

Sous l'effet de la perturbation due à la création du trou, il y a une réorganisation des électrons de valence. Ces processus multiélectroniques contribuent au saut d'absorption sans intervenir dans l'EXAFS. Du fait de la normalisation des oscillations par rapport au saut, l'intensité du signal EXAFS est diminuée d'un facteur noté S_0^2 . Ce terme décroît de 1 à 0.7 pour $k < 7\text{\AA}^{-1}$ puis est à peu près constant pour $k > 7\text{\AA}^{-1}$. Il varie suivant les matériaux, mais est égal en moyenne à 0.75 [34]. Le photo électron ne diffuse élastiquement dans la matière que sur une distance moyenne (fonction de son énergie cinétique) correspondant au libre parcours moyen l . Pour tenir compte de cet effet, on multiplie l'expression EXAFS par un terme, purement phénoménologique, d'amortissement en $\exp\left(\frac{-2R}{l(k)}\right)$. Le libre parcours moyen l peut être paramétré par la formule "universelle" :

$$\Lambda = \frac{1}{\Gamma} \left[\left(\frac{\zeta}{k} \right)^4 + k \right], \quad (1.39)$$

où $\zeta = 3,9\text{\AA}^{-1}$ et $G = 0,53\text{\AA}^{-2}$ sont des données pour les matériaux inorganiques. Dans le domaine de l'EXAFS ($k > 3\text{\AA}^{-1}$ soit $E_c > 36\text{eV}$), le libre parcours moyen varie linéairement avec k et est très faible (quelques \AA) (figure 1.25). Cette propriété fait donc de l'EXAFS une

sonde très locale.

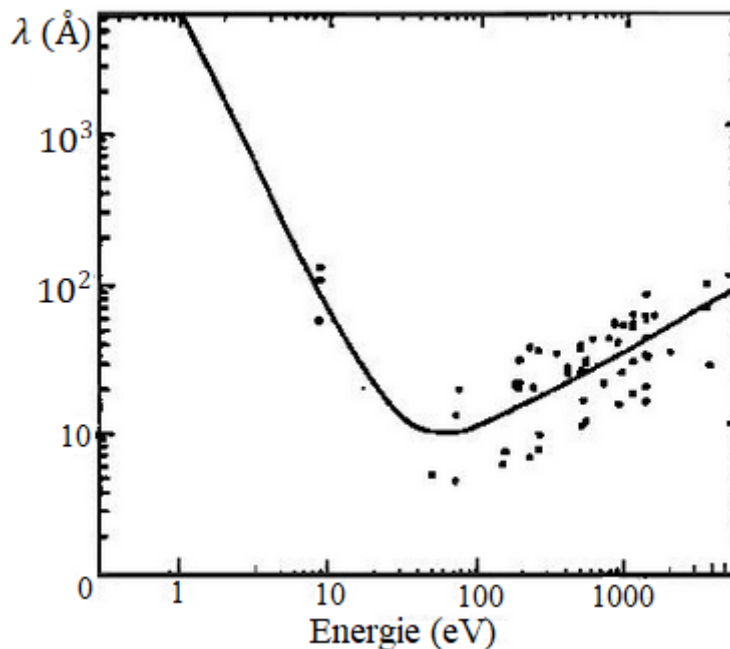


Figure 1.25 – Libre parcours moyen de l'électron en fonction de son énergie cinétique [35].

1.10.4 Dynamique vibrationnelle en EXAFS

Lorsque l'électron est éjecté, le système s'écarte de sa configuration d'équilibre. Il doit se relaxer au moyen d'un réservoir thermique pour retrouver son état initial. Ainsi, les distances interatomiques sont soumises à des fluctuations dues à l'agitation thermique et au désordre structural. Tout système réel est soumis à un mouvement vibrationnel autour de sa position d'équilibre constante R_i . Le désordre du système influe sur les fonctions d'amplitude et de phase du signal EXAFS. La fonction de distribution réelle de distances, $f(r_i)$ entre l'atome absorbeur et l'atome diffuseur permet de décrire la variation de la distance interatomique r_j entre ces deux atomes. $f(r_i)$ est la probabilité de distribution radiale des atomes dans la couche de coordination i . Alors, le nombre total d'atomes $N(r_i)$ qui constitue l'échantillon, est déterminé en la normalisant suivant l'équation :

$$\int f(r_i) dr_i = N_i. \quad (1.40)$$

La fonction de distribution effective des distances $P(r_i, \Lambda)$ est introduite et dépend de $f(r_i)$, de r_i et de Λ . Elle est donnée par :

$$P(r_i, \Lambda) = \frac{f(r_i)}{r_i^2} \exp\left(-\frac{2r_i}{\Lambda(k)}\right). \quad (1.41)$$

La transformée de Fourier de $P(r_i, \lambda)$, soit $\int_0^\infty |P(r_i, \Lambda) \exp(2jkr_i) dr_i$ prend en compte le désordre dans le phénomène EXAFS pour un système diatomique considéré. Pour définir le potentiel d'interaction entre une paire d'atomes, des approximations sur l'état du désordre dans l'échantillon doivent être faites pour évaluer la fonction EXAFS, $\chi_i(k)$. On distingue les cas de faible et de grand désordre. Dans le cas de faible désordre, le potentiel d'interaction est supposé harmonique ($V(r) = \frac{1}{2}f_h r^2$, f_h est la constante de force harmonique). La fonction de distribution des paires atomiques est décrite par une fonction gaussienne de largeur σ [36]. Le terme de réduction d'amplitude EXAFS appelé facteur de Debye- Waller (σ) matérialise la contribution des déplacements relatifs. Ce facteur est donné par l'expression suivante :

$$\sigma_i = \langle (r_i - \bar{R}_i)^2 \rangle, \quad (1.42)$$

où r_i est défini par la relation :

$$r_i = \bar{R}_i + \Delta\vec{u}, \quad (1.43)$$

où le vecteur $\vec{u} = \vec{u}_0 - \vec{u}_i$ avec \vec{u}_0 et \vec{u}_i qui sont respectivement des vecteurs déplacements instantanés des atomes absorbeur et diffuseur, par rapport à leur position d'équilibre [37]. En dynamique vibrationnelle, les vibrations atomiques se font suivant les directions parallèle et perpendiculaire à la longueur de la liaison interatomique. Soient, les composantes parallèle $\Delta\vec{u}_{\parallel}$ et perpendiculaire $\Delta\vec{u}_{\perp}$, nous avons :

$$\Delta\vec{u}_{\parallel} = \widehat{R}_i \cdot \Delta\vec{u}. \quad (1.44)$$

$$(\Delta\vec{u})^2 = (\Delta\vec{u}_{\parallel})^2 + (\Delta\vec{u}_{\perp})^2. \quad (1.45)$$

Les relations 1.43 et 1.44 permettent d'écrire [38] :

$$r_i = R_i + \Delta u_{\parallel} + \frac{(\Delta u_{\perp})^2}{2R_i} - \frac{\Delta u_{\parallel}(\Delta u_{\perp})}{2R_i}. \quad (1.46)$$

En utilisant les équations 1.41 et 1.45, σ_i^2 devient :

$$\sigma_i^2 = \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle - \frac{(\Delta u_{\parallel})^2 (\Delta u_{\perp})^2}{R_i^2} - \frac{(\langle \Delta u_{\perp}^4 \rangle) - \langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle^2}{4R_i^2}. \quad (1.47)$$

En supposant que le système est isotrope $\Delta u_{\perp}^2 = 2\Delta u_{\parallel}^2$ et en limitant le développement au premier ordre [39], on a :

$$\sigma_i^2 = \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle \left(1 - \frac{\langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle}{R_i^2}\right) \simeq \langle \Delta u_{\parallel}^2 \rangle. \quad (1.48)$$

En remplaçant l'équation (1.44) dans l'équation (1.46) et en développant, l'équation (1.41) peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$\sigma_i^2 = \langle (\widehat{R}_i \cdot \vec{u}_i)^2 \rangle + \langle (\widehat{R}_i \cdot \vec{u}_0)^2 \rangle - 2\langle (\widehat{R}_i \cdot \vec{u}_i)^2 (\widehat{R}_i \cdot \vec{u}_0)^2 \rangle. \quad (1.49)$$

Les premier et deuxième termes sont les termes de déplacement quadratique moyen des atomes diffuseur et absorbeur, respectivement. Le troisième terme est celui des corrélations des mouvements atomiques. Les effets d'extension et de compression de ces mouvements pourront être décrits par ce facteur de corrélation. Cette corrélation décroît lorsque la distance interatomique croît et s'annule à grande distance. Son augmentation entraîne la décroissance du facteur σ_i^2 . De la relation 1.47, nous pouvons dire que le carré moyen du déplacement relatif (CMDR) ou (MSRD : Mean Square Relative Displacement) est décrit par la composante parallèle. La formulation EXAFS suppose que la distribution des distances est engendrée par le désordre d'origine thermique et structural. Par conséquent, σ_i^2 est la somme des écarts quadratiques moyens thermique ($\sigma_i^2(T)$) et statique (σ_{ist}^2) [37]. La fonction de distribution des paires est symétrique et est assimilée à une gaussienne dans l'approximation harmonique. Le facteur de Debye-Waller est mis en évidence dans la fonction EXAFS à travers :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(2jkr_i) dr_i = \exp(-2k^2\sigma_i^2). \quad (1.50)$$

Les distances inter atomiques R sont soumises à des fluctuations dues à l'agitation thermique

σ_i et au désordre structural. La formulation EXAFS classique suppose que la distribution de distances, engendrée par le désordre d'origine thermique et structurale, est une gaussienne de largeur σ . Le désordre intervient alors dans le signal EXAFS comme un terme en $\exp(-2\sigma^2k^2)$. σ est appelé facteur de Debye-Waller, par analogie à la diffraction X, représente ici la distribution de distances atome central - atome voisin. Si les mouvements de l'atome central et de l'atome voisin sont corrélés et en phase, le facteur de Debye-Waller sera faible même si le déplacement absolu de chacun des atomes est important. L'expression du signal EXAFS s'écrit finalement :

$$\chi(k) = -S_0^2 \frac{|f(\pi, k)|}{kR^2} \exp(-2\sigma^2k^2) \exp\left(\frac{-2R}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR + 2\delta_1 + \Phi(\pi, k)). \quad (1.51)$$

Cette expression est valable pour une paire atomique (atome central + atome rétro diffuseur). On montre qu'au sein d'un échantillon les contributions de chacun des atomes voisins sont additives. Si on définit une couche atomique comme l'ensemble des atomes (N_i) qui sont de nature chimique identique (i) et à la même distance de l'atome central (R_i) alors le signal EXAFS total s'écrit comme la somme sur toutes les couches (i) de signaux EXAFS partiels, soit :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i N_i \frac{|f_i(\pi, k)|}{kR_i^2} \exp(-2\sigma_i^2k^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_i + 2\delta_i + \Phi_i(\pi, k)). \quad (1.52)$$

L'amplitude et la fréquence des oscillations sinusoïdales dépendent respectivement du nombre et du type des atomes voisins et de leurs distances à l'atome absorbeur. L'indice i est relatif à l'atome central. $F_i(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de chaque atome voisin. N_j est le nombre d'atomes voisins de type i . σ_i est le facteur de Debye-Waller de la couche de coordination i . δ_i est le déphasage du photoélectron dû au potentiel de l'atome central. Φ_i est la fonction de phase totale. S_0^2 est le facteur de réduction de l'amplitude représentant les effets d'excitation et de relaxation de l'atome central. En résumé, les différentes hypothèses conduisant à cette formule sont :

- un électron éjecté d'un seuil K (un état initial $L = 0$ et un seul état final $L = 1$).
- la rétro diffusion ou diffusion simple (fonction de diffusion $f(q, k)$ prise à $q = p$).

- un traitement en onde plane ($f(q, k)$ indépendant de R).
- un composé isotrope.
- une distribution harmonique des distances (facteur de désordre en $\exp(-2s^2k^2)$).

Pour des systèmes à grands désordres (ou à désordres modérés), on utilise la méthode d'expansion des cumulants ou théorie des cumulants [40]. Elle permet de mieux décrire l'asymétrie de la fonction de distribution. Pour une couche de coordination i à N_i atomes,

1.10.5 Théorie des cumulants

La fonction EXAFS intégrant la Transformée de Fourier de $P(r_i, \Lambda)$ se met sous la forme :

$$\chi(k) = \frac{N_i S_0^2}{k} I_m \{ f_i(k, \pi) e^{(2j\delta_i)} \int_0^\infty P(r_i, \Lambda) e^{(2jkr_i)} dr_i \}. \quad (1.53)$$

La distribution effective de distances n'est plus décrite par une gaussienne du fait que le potentiel d'interaction est devenu anharmonique. La Transformée de Fourier de la fonction de distribution effective des distances s'exprime comme l'exponentielle d'une série de Mac Laurin autour de $k = 0$ [41]. On a :

$$\int_0^\infty P(r_i, \Lambda) e^{(2jkr_i)} dr_i \} = \Psi(2k) = \exp \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2jk)^n}{n!} C_n \right]. \quad (1.54)$$

Les coefficients C_n sont des constantes appelées cumulants d'ordre n de la distribution effective de distances. $(2k)$ est encore appelée fonction caractéristique complexe du signal EXAFS. L'utilisation de cette équation conduit à l'expression de la fonction EXAFS suivante [38] :

$$\chi(k) = \frac{N_i S_0^2 F(k)}{k} \exp(C_0 - 2C_2 k^2 + \frac{2}{3} C_4 k^4 + \dots) \sin(2kC_1 + \Phi - \frac{4}{3} C_3 k^3 + \dots). \quad (1.55)$$

Ces cumulants peuvent s'exprimer en fonction des distances interatomiques comme suit [12]. Le cumulants C_0 dépend de la normalisation de la fonction de distribution. Le cumulants C_1 est la distance interatomique moyenne de la couche de coordination i , $C_1 = \langle r_i \rangle = R_i$. Le cumulants C_2 est l'écart quadratique moyen ou le facteur de Debye-Waller, $C_2 = \langle (r_i - R_i)^2 \rangle$ Le cumulants C_3 mesure l'asymétrie de la fonction de distribution, $C_3 = \langle (r_i - R_i)^3 \rangle = \langle (r_i - r_0)^3 \rangle - 3C_1 C_2$ où r_0 est le minimum du potentiel. Le cumulants C_4 mesure l'aplatissement de la fonction gaussienne, $C_4 = \langle (r_i - R_i)^4 \rangle - 3C_2^2$. Dans le cas d'une distribution gaussienne, les cumulants d'ordre

supérieur à deux sont négligés. De même, pour les systèmes à désordre statique ou modéré, tous les cumulants d'ordre supérieur à quatre sont négligés. Autrement dit, l'étude du système est faisable avec les cinq premiers cumulants (C_0, C_1, C_2, C_3, C_4). Lorsque la distribution est asymétrique due aux vibrations anharmoniques, les cumulants C_3 et C_4 ont des valeurs finies et dépendent du degré d'asymétrie. L'obtention des cumulants C_2 et C_3 permet de déterminer la distance interatomique moyenne suivant cette formule [38] :

$$R = r_0 + \frac{C_3}{2C_2}, \quad (1.56)$$

où R est la distance EXAFS obtenue par la méthode des cumulants. Cette méthode est basée sur la fonction de distribution effective $P(r_i, \Lambda)$ qui correspond à la fonction de distribution réelle $f(r_i)$ de paires atomiques. En première approximation, les dépendances en r et k des termes en $\frac{1}{r^2}$ et $\exp\left(\frac{2r}{\Lambda(k)}\right)$ sont négligées. La valeur moyenne de la distance interatomique devient :

$$R = r_0 + 2C_2\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\Lambda}\right) + \frac{C_3}{2C_2}. \quad (1.57)$$

Cette relation correspond à celle de la distance interatomique moyenne donnée par la technique de la diffraction. Les cumulants de la distribution effective (C_n^*) et de la distribution réelle (C_n) sont liés et sont présentés dans les références [42-43] :

$$C_n \sim C_n^* - \frac{2C_{n+1}^*}{C_1^*} \left(1 + \frac{C_1^*}{\Lambda}\right). \quad (1.58)$$

Les premiers cumulants de ces distributions respectives C_1 et C_1^* sont donnés par la relation suivante :

$$C_1 = C_1^* - \frac{2C_2^*}{C_1^*} \left(1 + \frac{C_1^*}{\Lambda}\right). \quad (1.59)$$

Généralement, les cumulants des distributions effective et réelle sont supposés égaux. Pour une bonne approximation, cas des solides cristallins, le cumulant $C_2^* = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle = \langle (\Delta u_{\parallel})^2 \rangle$ correspond au MSRD dans la direction parallèle. Le premier cumulant de la distribution réelle permet de déterminer la valeur moyenne du terme perpendiculaire du MSRD $(\Delta u_{\perp})^2$ et la distance interatomique moyenne des positions ($R = |\langle r_2 \rangle - \langle r_1 \rangle|$) mesurée par la diffraction. Ce premier

cumulant décrit l'expansion thermique mesurée par l'EXAFS :

$$C_1^* = R + \frac{\langle (\Delta u_{\perp})^2 \rangle}{2R}. \quad (1.60)$$

La projection du MSRD total dans le plan normal à la direction de liaison est donnée par :

$(\Delta u_{\perp})^2 = (\Delta u)^2 - (\Delta u_{\parallel})^2$. Cette quantité augmente avec la température. Par conséquent, l'expansion thermique mesurée par EXAFS C_1^* , est plus grande que celle mesurée par la diffraction [44-45]. On définit un facteur comme étant le rapport entre les termes perpendiculaire et parallèle du MSRD par la relation :

$$\Upsilon = \frac{\langle (\Delta u_{\perp})^2 \rangle}{\langle (\Delta u_{\parallel})^2 \rangle}. \quad (1.61)$$

Υ permet de déterminer le degré de désordre dans le système étudié. Il a été montré que pour un système parfaitement isotrope, ce rapport doit tendre vers 2 [46-47]. La théorie des cumulants permet de façon cohérente de dépouiller les spectres EXAFS et d'extraire les paramètres structuraux importants pour l'étude de l'ordre local des systèmes.

1.11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en général les semiconducteurs et leurs alliages et en particulier les composés ZnSe et ZnS à gap direct élevé. Les notions de base de l'interaction des rayonnements avec la matière sont présentées. On distingue 2 types d'interaction qui sont coulombienne et électromagnétique. Les effets des interactions du rayonnement avec la matière peuvent être analysés et les réponses obtenues peuvent fournir des informations sur les propriétés de la matière. Parmi ces effets, on peut relever la diffusion qui est à l'origine des pics de Bragg (diffraction des rayons X (DRX)); la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une forme de la modélisation *ab-initio* de l'interaction coulombienne et l'effet photo électrique qui est à la base de la technique de spectroscopie d'absorption des rayons X. La DRX renseigne sur la cristallographie des matériaux. En effet, les pics observés sur le Diffractogrammes de poudre en fonction de l'angle de Bragg, tributaire des plans réticulaires (hkl) permet de confirmer la structure, selon qu'elle soit cubique ou non cubique. La méthode *ab-initio* a été décrite. Il s'agit

d'apporter un éclairage au niveau fondamental sur les matériaux en relation avec les propriétés physiques au moyen des calculs ab-initio dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). La description de la théorie de l'EXAFS, s'est articulée autour de l'étude du coefficient d'absorption très loin du seuil. La formule mathématique de l'EXAFS est présentée. Elle est basée sur des approximations monoélectronique, de rétro diffusion et de l'onde plane, des diffusions inélastiques et de la dynamique vibrationnelle. La dernière prend en compte les effets de température à travers le facteur de Debye-Waller. Pour des systèmes à désordre élevé, l'asymétrie du système est décrite parfaitement par la théorie des cumulants d'ordre n .

Dans le chapitre 2, nous présentons les matériels et méthodes utilisés pour l'exploitation des diffractomètres des rayons X, les structures de bandes et densité d'état électronique et des spectres EXAFS des composés ZnSe et ZnS.

Chapitre 2 Matériel et Méthodes

2.1 Introduction

Les semi-conducteurs tels que le ZnSe et le ZnS sont utilisés sous différentes formes : couches minces, couches épitaxiales, monocristaux et nanocristaux. La détermination et la prédiction de leurs propriétés sont assujettis à plusieurs techniques ou théories. L'émergence du rayonnement synchrotron de troisième génération au cours de ces dernières décennies, a permis un développement d'un ensemble de techniques pour étudier les propriétés de ces semiconducteurs. L'utilisation de ce rayonnement permet de réaliser des expériences relatives à plusieurs techniques, notamment celles de la DRX et de l'EXAFS.

Les méthodes *ab-initio* telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des liaisons fortes contribuent à résoudre l'équation de Schrödinger pour prédire les propriétés des matériaux, à l'instar des courbes de la structure de bandes d'Énergie et densité électroniques des matériaux.

Dans ce chapitre, nous présentons les dispositifs de production des rayons X, les conditions expérimentales des échantillons ZnSe et ZnS, les procédures des analyses des données expérimentales par des techniques DRX et EXAFS. Ces données ont été collectées respectivement sur les lignes MCX et XAFS d' Elettra- synchrotron - Trieste. L'affinement Rietveld dans FULLPROF-suite est utilisé pour reproduire les diffractogrammes de ZnSe et ZnS. Les données EXAFS sont traitées par la méthode des moindres carrés et celle des cumulants dans les logiciels Athena, Artemis et Extra. Les calculs *ab-initio* basés sur la DFT sont obtenus sur la plateforme de Quantum Espresso (QE). Ces calculs sont effectués avec l'approche pseudo-potentiel dans la variante GGA-PBEsol.

2.2 Méthodes *ab-initio* : par la DFT

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

— Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux. Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes des premiers principes ou méthode *ab-initio* qui est une approche appropriée pour le traitement du problème à plusieurs corps. Parmi ces méthodes, on peut citer trois groupes pour la résolution de l'équation de Schrödinger se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), permettent de traiter les métaux de transition, pour les bandes «d» des métaux de transition [48].
- les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées sont applicables aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples ;
- les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [49] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [50] applicables à une plus grande variété de matériaux ;
- les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [51] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul ;
- La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) où aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge [52].

L'approximation des pseudo-potentiels consiste à considérer que les électrons de valence sont en interaction avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur. Par construction, un pseudopotentiel doit être additif : d'une part, il est obtenu à partir des calculs atomiques, et d'autre part, le potentiel effectif total doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents. Ces exigences constituent le fil directeur de la construction des pseudopotentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation. En pratique les fonctions d'ondes Ψ représentant les électrons de valences sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde Ψ_{pseudo} . Autour de l'atome, à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c , l'égalité $\Psi_{pseudo}=\Psi$ est imposée. A l'intérieur de cette sphère, la forme est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dûs à l'ortho-normalisation des fonctions d'onde. Les pseudo-fonctions d'onde peuvent être ainsi obtenues avec beaucoup moins d'ondes planes que les fonctions d'ondes de Kohn-Sham.

2.2.1 Les Pseudo-potentiels

Il existe trois grands types de pseudo-potentiels :

- les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al. [53]
- les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [54]
- les pseudopotentiels "dual-space Gaussian" introduits par Goedecker et al. [55-56]

2.2.1.1 Pseudopotentiels à norme conservées

Le pseudopotentiel ne doit pas diverger au voisinage du noyau afin de ne pas faire apparaître de terme de fréquence élevée dans l'espace réciproque [57]. Hamman, Schluter et Chiang [58], puis Bachelet, Hamman et Schluter [58] ou Troullier et Martins [59] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudopotentiels associés ont été appelés pseudopotentiels à norme conservée ("norm conserving pseudopotentials"). Mais la conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes

ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau). D'autres classes de pseudopotentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudopotentiels à norme non conservée ou relaxée et ultra-doux.

2.2.1.2 Pseudopotentiels ultra-doux

Les pseudo-potentiels à norme conservée sont bien transférables, mais ceci est souvent au prix d'une grande énergie de coupure E_{cutoff} et donc d'un temps de calcul assez élevé. En effet, une énergie de coupure très élevée est nécessaire pour décrire les orbitales liantes ayant une partie importante de leur poids dans la région de cœur : dans le cadre des pseudo potentiels à norme conservée, on ne peut pas donc diminuer l'énergie de coupure sans perdre cette information. On parle alors de pseudo potentiel dur. Pour les systèmes composés de différents éléments, il suffit qu'un seul soit dur pour qu'on soit obligé d'utiliser une énergie de coupure élevée : le pseudo potentiel le plus dur fixe l'énergie de coupure. Pour pallier à ce défaut, Vanderbilt [60] a proposé une méthode de construction différente qui s'affranchit de la condition de la conservation de la norme tout en maintenant les autres conditions énoncées précédemment, ce qui permet de générer des fonctions d'onde beaucoup plus douces. Ainsi, afin de construire la densité électronique, on doit augmenter la pseudo-densité par une fonction adéquate localisée dans la région de cœur. Ceci se traduit par :

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 + \sum \langle \phi_i | \beta_l \rangle Q_{l,m}(r) \langle \beta_m | \phi_i \rangle. \quad (2.1)$$

Où les fonctions β_l sont des projecteurs localisés dans la région du cœur et $Q_{l,m}(r)$ sont les pseudo-charges, sur lesquelles on applique un processus de pseudisation. L'existence des termes additionnels dans l'expression de la densité électronique rend l'utilisation de ces pseudo potentiels un peu spécifique ; il faut prendre des précautions particulières. Plus précisément, il faut utiliser un critère de convergence sur la densité pour évaluer correctement les charges augmentées. Cette approche est actuellement largement utilisée dans les calculs *ab-initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage des pseudo potentiels ultradoux est leur convergence

extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits. Malgré cet avantage, ces pseudo-potentiels présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer, et pour certaines gammes de matériaux, les pseudo-potentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique. Pour contourner ces inconvénients, Bloch a développé la méthode PAW avec une approche pseudo-potential formulée par Kress et Joubert. Elle repose sur les mêmes idées que les pseudo-potentiels ultradoux mais considère une grille radiale autour de chaque atome pour reconstruire la densité.

2.2.2 Méthode PAW

Étant donné que les fonctions d'onde totales oscillent fortement autour du noyau, toutes les intégrales de l'approximation PAW sont représentées comme des combinaisons d'intégrales de fonctions lisses propagées dans l'espace et de distributions localisées estimées par intégration radiale sur des sphères MT (muffin-tin) (sphères atomiques tangentielles). Dans cette méthode, des fonctions auxiliaires localisées sont introduites, qui contiennent en fait toutes les informations sur les états couvrants. Ainsi, de nombreux aspects des calculs, à savoir : toutes les opérations avec des fonctions lisses, la génération de densité lisse, etc., sont identiques aux calculs utilisant des pseudopotentiels. En effet, la fonction d'onde exacte ψ_n , incluant tous les électrons (AE), et la fonction pseudo-onde ϕ_n dans tout l'espace sont liées par la transformation linéaire suivante :

$$\psi_n = \phi_n + \sum_i (\phi_i + \phi_l)(P_l, \phi_n). \quad (2.2)$$

Où la pseudo-fonction ϕ_n est une quantité variationnelle, l'indice i désigne plusieurs indices à la fois : R nœud de réseau, moments angulaires l et magnétiques m et un indice supplémentaire k lié à l'énergie, P_l fonctions de projecteur avec les éléments suivants propriété :

$$(P_i, \phi_j) = \delta_{ij}. \quad (2.3)$$

Dans la formule (2.3), l'expansion s'effectue en termes de fonctions d'onde exactes ψ_j et de fonctions de pseudo-onde $\phi(j)$, qui sont équivalentes en dehors de la sphère de rayon r_c , et sont

également continues et différentiables à la surface du sphère r_c , souvent choisie égale à la moitié de la distance entre les atomes les plus proches. L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois termes :

$$E_{tot} = \hat{E}_{total} + E_{total}^1 + \hat{E}_{total}^1. \quad (2.4)$$

Où le premier terme exprime l'énergie des fonctions lisses évaluées dans l'espace de Fourier ou une grille sur tout l'espace, le deuxième terme est l'énergie sur des sphères à fonctions complètes, et le troisième terme désigne les mêmes contributions évaluées uniquement dans des sphères sur une grille radiale. Il est à noter que l'un des avantages non négligeables de cette méthode est la réelle possibilité d'étudier la relaxation des atomes et de trouver des configurations d'équilibre. Ceci est particulièrement important lors de l'étude de structures à faible symétrie, ainsi que de défauts et de surfaces. C'est l'une des méthodes les plus précises qui permet de calculer la structure cristalline, la densité électronique et l'énergie totale du matériau. Son utilisation nécessite au préalable le choix d'un pseudopotentiel. Dans ce travail, nous avons choisi les pseudopotentiels atomiques à norme conservées pour leur simplicité conceptuelle d'utilisation et de mise en œuvre numérique. La méthode de génération d'un pseudopotentiel atomique décrite sur la figure 2.1 consiste à choisir un élément (numéro atomique, configuration électronique) et une forme donnée de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. On effectue les calculs tous les électrons (AE) par la procédure auto cohérente. On obtient alors les valeurs propres AE de chaque orbitale atomique et on peut choisir celles que l'on va considérer comme des orbitales de valence. Pour une forme paramétrée du pseudopotentiel ionique (dans notre cas la forme Touiller-Martins) et en gardant la même forme pour la fonctionnelle d'échange - corrélation que dans le calcul AE, on ajuste les paramètres du pseudopotentiel (principalement les rayons de coupure). A ce niveau, on vérifie par rapport à la précision que [61] :

- Les pseudo fonctions d'ondes des états de valence sont bien égales aux fonctions d'onde AE des états de valence au-delà du rayon de coupure,
- Les pseudo valeurs propres sont égales aux valeurs propres AE des états de valence.

Ces deux conditions vérifiées, on obtient un pseudopotentiel pour l'élément choisi. Il ne reste plus qu'à choisir une partie locale et à le tester.

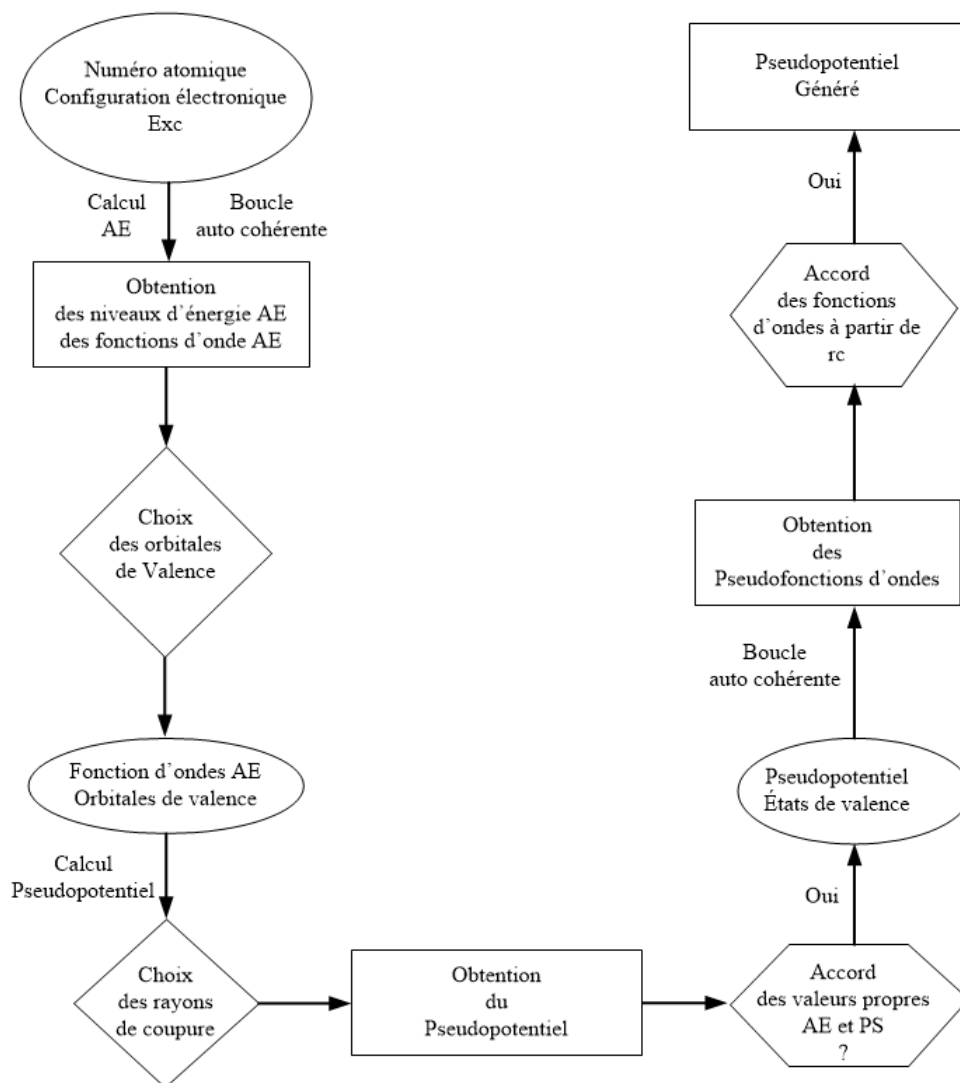


Figure 2.1 – Procédure de génération d'un pseudopotential atomique.

2.2.3 Code Quantum Espresso (QE)

QE est une suite de codes open source pour le calcul de structures électroniques et la modélisation de matériaux à l'échelle atomique ou microscopique. Les codes sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, les ondes planes et les pseudopotentiels. Les codes indépendants et interopérables sont distribués sur le modèle open source. Un ensemble de routines ou de bibliothèques permettant d'effectuer les tâches plus avancées s'ajoute au noyau de composants d'origine, en plus de quelques paquets produits par d'autres contributeurs. Le QE peut effectuer différentes tâches, notamment les calculs d'état fondamental, l'optimisation structurelle, la dynamique moléculaire, les surfaces d'énergie potentielle, l'électrochimie, les propriétés de réponse aux

conditions limites spéciales (DFPT), les propriétés spectroscopiques, le transport quantique, etc. Dans ce travail nous avons utilisé ce code pour étudier les propriétés électroniques des composés ZnS et ZnSe. Il offre une précision et une efficacité pour la simulation numérique *ab-initio* et pour ces raisons il est devenu un code largement utilisé. QE utilise des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des USPP de Vanderbilt et ceux de PAW. Cette dernière est particulièrement bonne pour les semiconducteurs, particulièrement de type II-VI, les lanthanides, les actinides et les systèmes magnétiques [62 - 63]. Nous avons donc utilisé la méthode PAW pour l'ensemble de nos travaux. Dans la bibliothèque fournie avec le code, pour décrire les noyaux atomiques, on trouve les pseudopotentiels de type PAW. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans QE, la méthode de Monkhorst et Pack est utilisée. L'intégration des états occupés peut être réalisée par la méthode des tétraèdres [64], avec les corrections de Blöchl et al [62, 63]. Le code QE fait appel à des algorithmes de type gradient conjugué pour relaxer les structures. Dans la pratique, pour relaxer une structure atomique, on minimise les forces d'Hellmann-Feynman jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome deviennent inférieures à $0,08 \text{ eV}/\text{Å}$. Nous avons utilisé la GGA (PW91) avec la non polarisation de spin comme approximations pour le terme d'échange et de corrélation. Outre les propriétés électroniques, QE permet le calcul :

- de l'état fondamental.
- des états de transition et les chemins d'énergie minimale.
- de la dynamique moléculaire *ab initio*.
- des propriétés de réponse par la théorie de perturbation appliquée à la DFT (DFPT).
- des propriétés spectroscopiques.
- du transport quantique.
- de l'optimisation structurelle.

2.2.4 Simulation des composés ZnS et ZnSe utilisant le code QE

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales est approprié pour nos travaux. Ainsi, nous avons utilisé cette méthode pour effectuer les calculs dans le cadre de la DFT avec QE v 7.0. Les interactions électron-électron ont été traitées dans une approximation de gradient généralisée (GGA) sous la forme de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les fonctions d'onde électroniques ont été étendues par des ondes planes avec une coupure d'énergie cinétique de 751 eV pour le composé ZnSe et de 594 eV pour le composé ZnS. En ce qui concerne la densité de charge et le potentiel électronique, une coupure d'énergie cinétique de 6760 eV pour le composé ZnSe et de 5345,6 eV pour le composé ZnS [65]. L'interaction électron-ion a été décrite par des potentiels d'onde augmentée par projecteur (PAW). Les supercellules ont été répétées périodiquement sur le $x - y$ plan tandis qu'une région de vide d'environ 15 Å était appliquée au z direction pour exclure l'interaction entre les images adjacentes. L'intégration de la zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée sur un Monkhorst-Pack (MP) centré gamma en utilisant un $4 - 4 - 4k - points$ pour les deux composés. Les positions atomiques dans la structure zinc blende sont les suivantes : Zn (0,0,0); Se (1/4,1/4,3/4); S (1/4,1/4,3/4). La Figure 2.2 présente la structure du fichier d'entrée dans Quantum Espresso (QE), et la Structure cubique à face centré (cfc) du ZnSe réalisé par le logiciel BURAI 1.3 qui est un système GUI (interfaces homme-machine) de Quantum ESPRESSO présenté en Annexe. Sur cette figure, la structure du fichier d'entrée permet de calculer l'état fondamental du système (ZnSe ou ZnS). En effet, les calculs de nature self-consistent (scf) (voir figure 2.2) sont réalisés grâce à l'algorithme Pwscf. Celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode pseudo-potentielle et ondes planes [66]. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser

```

&CONTROL
  calculation = "scf"
  forc_conv_thr = 1.00000e-03
  max_seconds = 8.64000e+04
  nstep = 50
  outdir = "ZnSedata"
  prefix = "ZnSe"
  pseudo_dir = "."
  restart_mode = "from_scratch"
  verbosity = "high"
/

&SYSTEM
  a = 5.67000e+00
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 4.96854e+02
  ecutwfc = 5.52060e+01
  ibrav = 2
  lda_plus_u = .FALSE.
  nat = 2
  nosym = .FALSE.
  nspin = 1
  ntyp = 2
  occupations = "smearing"
  smearing = "marzari-vanderbilt"
/

&ELECTRONS
/

K_POINTS {automatic}
4 4 4 0 0 0

ATOMIC_SPECIES
Zn 65.39000 Zn.pbesol-dnl-kjpaw_psl.1.1.0.0.UPF
Se 78.96000 Se.pbesol-dn-kjpaw_psl.1.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
Zn 0.000000 0.000000 0.000000
Se 1.416221 1.416221 4.248664
  
```

(a)

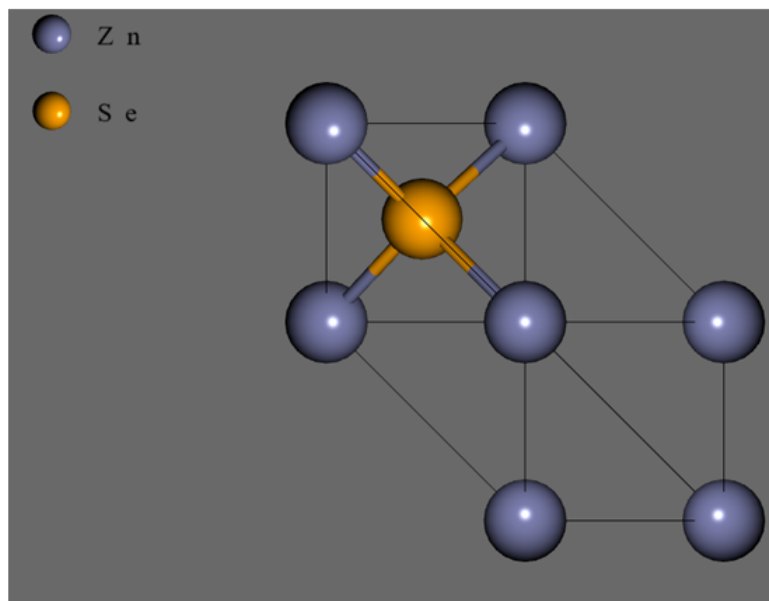


Figure 2.2 – (a) Structure du fichier d'entrée dans Quantum Espresso (QE), (b) Structure Cubique à Face Centrée (CFC) du ZnSe les atomes de Zn sont sur les sommets et Se sont sur les centres des faces du cube.

la GGA, et la LDA, incluant la polarisation de spin (facultative) et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes. La convergence s'obtient via la méthode de Broyden [67], l'échantillonnage de la zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul. L'optimisation structurale (relaxation) est réalisée en utilisant l'algorithme de Broyden Fletcher Goldfarb Shanno (BFGS) [66] et peut impliquer les coordonnées atomiques, la forme et la taille de la cellule primitive comme indiqués sur la figure 2.2.

La méthode *ab initio* basée sur la DFT constitue une approche essentielle pour prédire avec

précision les propriétés électroniques des composés ZnS et ZnSe. Cependant, afin d'approfondir notre compréhension de ces matériaux au-delà de l'analyse théorique, il est impératif de compléter ces études par des expériences pratiques telles que la méthode des rayons X (DRX). La DRX offre des informations inestimables sur la structure cristalline des échantillons, permettant ainsi d'obtenir une caractérisation détaillée. L'intégration de la méthode *ab initio* et la méthode DRX renforce de manière significative notre compréhension globale de ces matériaux, en consolidant la corrélation entre les aspects théoriques et expérimentaux.

2.3 Dispositifs de production des Rayons X

Les rayons X peuvent être produits soit dans les tubes à rayons X ; soit à l'intérieur des anneaux de stockage dans un centre de synchrotron.

2.3.1 Les tubes à rayons X

Quel que soit le type de tube, la production de rayons X se fait selon le même principe. En effet, une haute tension électrique (de l'ordre de 40 à 150 kV) est établie entre deux (02) électrodes. Il se produit alors un courant d'électrons de la cathode vers l'anode (parfois appelée « anticathode » ou « cible »). Les électrons sont freinés par les atomes de la cible, ce qui provoque un rayonnement continu de freinage ou "Bremsstrahlung", dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X. Ces électrons excitent les atomes de la cible, et ceux-ci réémettent un rayonnement X caractéristique par le phénomène de fluorescence X. Le spectre sortant du tube est donc la superposition du rayonnement de freinage et de la fluorescence X de la cible. Les tubes doivent donc être refroidis en général par une circulation d'eau.

Les tubes à rayons X ont un rendement extrêmement mauvais, la majeure partie de la puissance électrique (99%) est dissipée sous la forme de chaleur et la production de rayons X représente 1% [68].

2.3.1.1 Tube de crookes

Le tube de Crookes est encore appelé « tube à décharge », « tube à gaz » ou « tube à cathode froide ». Il s'agit d'une ampoule en verre dans laquelle on fait le vide ; il reste une pression d'air résiduelle d'environ 100 Pa. Elle contient une cathode métallique, en aluminium, de forme concave pour concentrer le flux d'électrons, et une anode ou types de cyclotrons comme le montre la Figure 2.3. Une bobine d'induction fournit une haute tension accélératrice. Il se

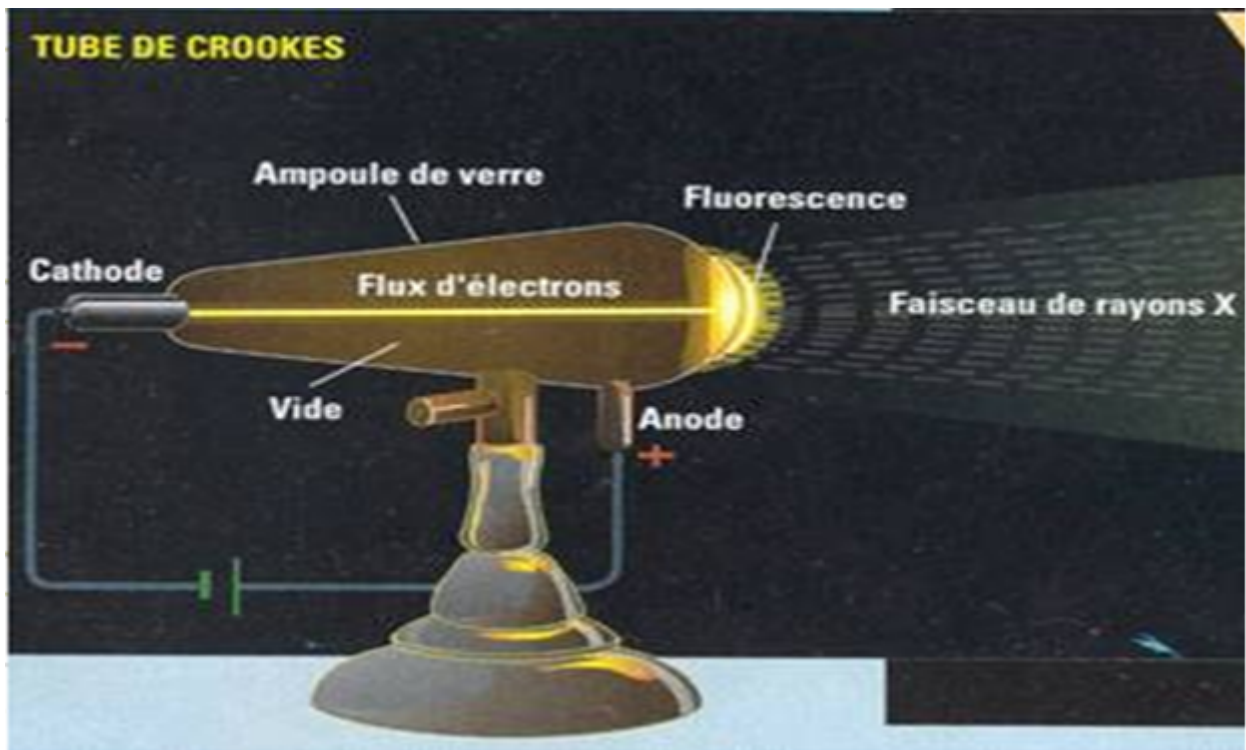


Figure 2.3 – Tube de CROOKES [70].

produit alors une ionisation de l'air résiduel, sous forme d'un éclair ou « décharge » qui provoque un flux d'électrons de la cathode vers l'anode. Ce flux, appelé rayon cathodique, produit un rayonnement électromagnétique qui est capable de créer de la lumière de fluorescence sur certains corps ainsi que de produire des décharges de corps électrisés à distance. Il crée également des rayons X (faisceau de rayons X (figure 2.3)) par intermittence [70].

2.3.1.2 Tube de Coolidge

Le tube de Crookes fut amélioré par William Coolidge en 1931[70]. Ce dernier encore appelé « tube à cathode chaude », est un tube sous le vide poussé (environ 10^{-4} Pa), recouvert

d'une enceinte plombée. Dans le tube de Coolidge, les électrons sont émis par un filament de tungstène chauffé par un courant électrique (effet thermoïonique également utilisé dans les tubes cathodiques de téléviseur). Le filament constitue la cathode du tube. La haute tension est établie entre la cathode et l'anode, ce qui accélère les électrons émis par le filament. Ces électrons

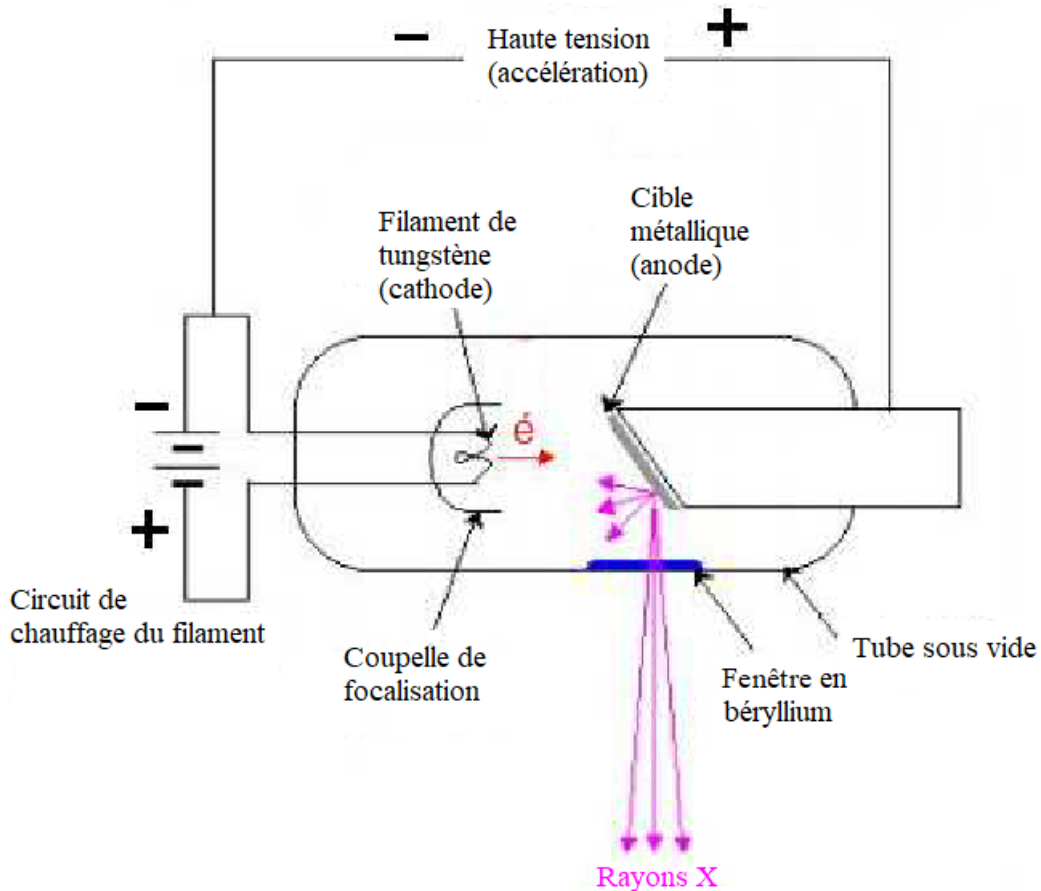


Figure 2.4 – Tube de Coolidge [70].

sont concentrés (focalisés) par une pièce appelée Wehnelt (coupelle de focalisation), placée juste après le filament et sont projetés sur l'anode. Ils perdent leur énergie sous forme de chaleur et de rayonnement X. Une cible métallique (anode) inclinée reçoit ces électrons et génère les rayons X. Les rayons X sortent du tube par des fenêtres en béryllium (Figures 2.4).

2.3.2 Rayonnement synchrotron produit dans les anneaux de stockages

Le principe du rayonnement synchrotron repose sur le fait que lorsqu'une particule chargée est accélérée, elle émet un rayonnement électromagnétique lorsqu'elle se déplace de façon non

uniforme. Ce rayonnement est de type synchrotron. En effet, les électrons sont accélérés dans

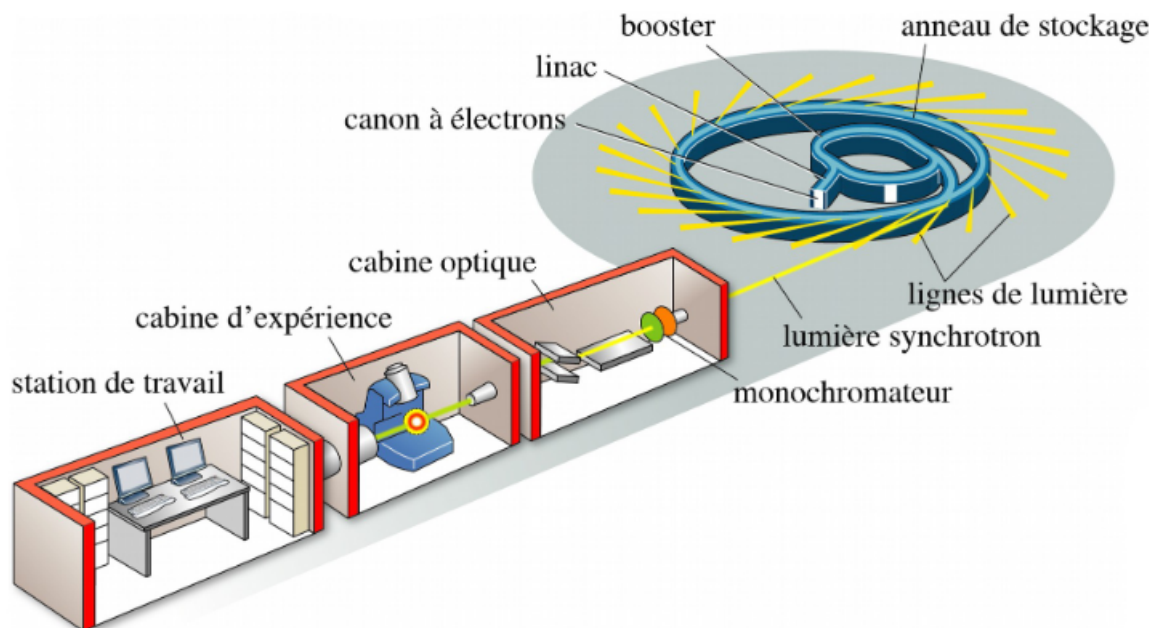


Figure 2.5 – Matérialisation d'un centre de synchrotron présentant l'extension d'une ligne de lumière [71].

un accélérateur linéaire (linac) à travers un canon à électron jusqu'à ce que leur énergie soit de l'ordre de plusieurs millions d'électron volts (MeV). Ensuite, ils pénètrent dans le dispositif appelé booster dont le rôle est d'accroître leurs énergies jusqu'à l'ordre du GeV. Ils sont alors transférés dans un accélérateur circulaire nommé anneau de stockage (storage ring) tel que présenté sur la Figure 2.5, où ils sont forcés de se déplacer suivant une trajectoire circulaire sous l'action d'un champ magnétique produit par les aimants placés le long de la circonférence. Le déplacement de ces électrons à la vitesse relativiste suivant la trajectoire circulaire se fait par émission d'un rayonnement électromagnétique dans sa trajectoire : C'est le rayonnement Synchrotron. Il est matérialisé sur la Figure 2.5 par des petits traits fins appelés ligne de lumière. Cette dernière est constituée d'une cabine optique, d'une cabine d'expérience et d'une station de travail qui permettent de conduire les expériences selon les applications données.

Les dispositifs de production des rayons X, tels que les tubes à rayons X et le centre de synchrotron, sont essentiels pour la création de rayons X utilisés dans divers domaines, y compris la radiographie médicale et industrielle. Cependant, une fois que ces rayons X sont produits, il est nécessaire de les utiliser de manière précise et contrôlée dans un dispositif expérimental conçu pour capturer les images radio-graphiques en utilisant des détecteurs sensibles aux rayons X.

2.4 Dispositif expérimental en DRX

Il existe plusieurs dispositifs expérimentaux (Chambre de Debye-Scherrer, Diffractomètre de Bragg-Brentano, Guinier-De Wolff, Guinier de Lenné...) pour réaliser une expérience de diffraction des rayons X sur poudre. Parmi ceux-ci, le diffractomètre de Bragg-Brentano (montage focalisant Bragg-Brentano) est le plus couramment utilisé [68]. Ce diffractomètre présente l'avantage de récolter le plus d'intensité. Le montage consiste à avoir une focalisation approchée du rayonnement incident (parfois appelée « parafofocalisation », en anglais parafofocussing). A cet effet, il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillon ($\theta - 2\theta$) ou pour le tube à rayons X ($\theta - \theta$) comme le montre la figure 2.6. Ce dispositif s'appelle un « goniomètre »,

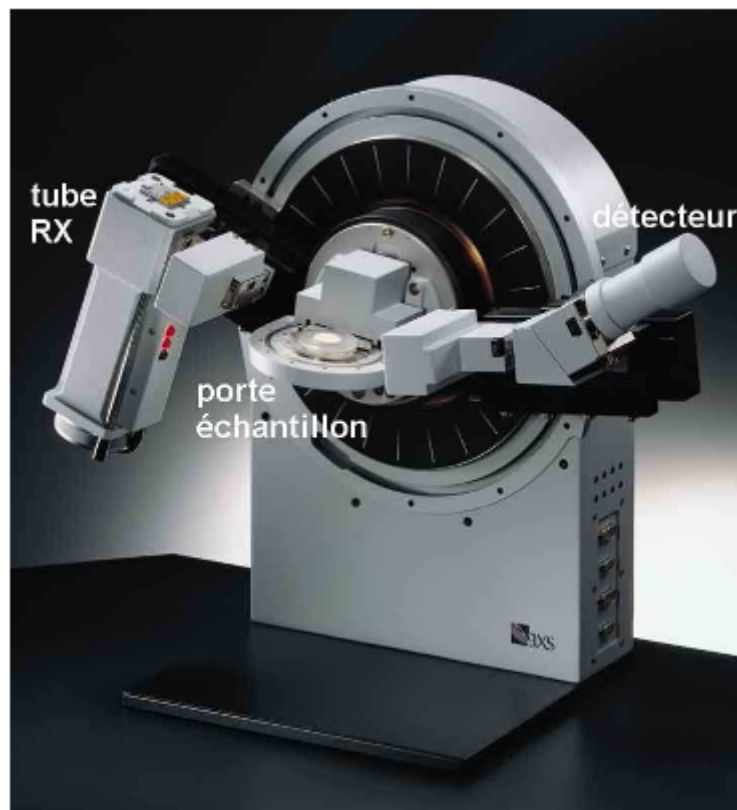


Figure 2.6 – Goniomètre de type D8 de Bruker-AXS [68].

puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

La mesure consiste à éclairer l'échantillon avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin [68]. Ce faisant, on introduit une erreur angulaire car le faisceau incident ne frappant pas l'échantillon avec le même angle. Ce défaut peut être corrigé de deux

manières : d'une part en travaillant avec des échantillons polycristallins (pulvérulents ou massifs) isotropes, c'est-à-dire sans orientation cristalline préférentielle et d'autre part en s'assurant que le détecteur est toujours symétrique au tube par rapport à l'échantillon, c'est-à-dire en fixant $\gamma = \frac{1}{2}(2\theta)$; ainsi, la géométrie du cercle fait que les rayons qui convergent vers le détecteur ont presque tous subi la même déviation. Les Figures 2.7 , 2.8a et b présentent respectivement le montage focalisant Bragg-Brentano et ces variantes. Sur la figure 2.8 a, la source X est mobile

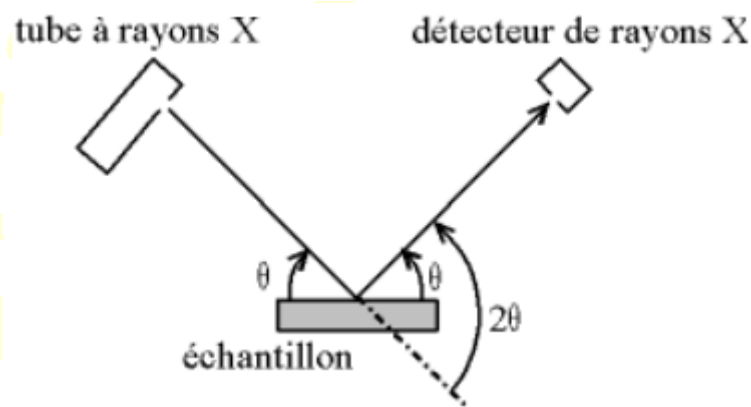


Figure 2.7 – Montage focalisant Bragg-Brentano.

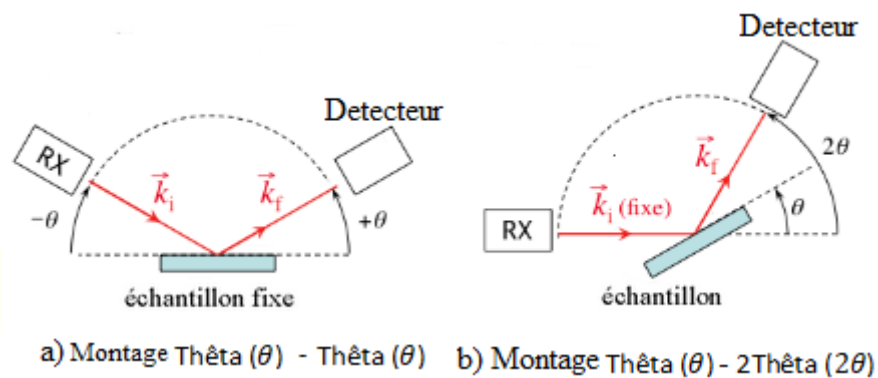


Figure 2.8 – Variantes des montage focalisant Bragg-Brentano a) Montage $\theta - \theta$ b) Montage $\theta - 2\theta$ [72].

et fait un angle de $-\theta$ par rapport à la position de l'échantillon, le détecteur est également mobile et fait un angle de $+\theta$ par rapport à la position du même échantillon qui lui est fixe. Sur la figure 2.8 b, la source X est fixe, le détecteur est mobile et fait un angle de 2θ par rapport à la position de l'échantillon qui est mobile autour d'un angle θ . Ces montages nécessitent l'utilisation d'un porte échantillon (capillaire) à l'environnement variable (température, atmosphère contrôlée). En effet, dans les cas où on dispose d'une faible quantité de matière, ou que l'on veut préserver

celle-ci de l'oxygène, il est également possible d'étudier des échantillons sous forme de poudre dans des capillaires. Dans ce cas, seul le détecteur (2θ) tourne pour mesurer l'intensité diffractée. On fait tourner le capillaire sur lui-même pour mettre en condition de diffractions un maximum de cristallites. On obtient un diagramme représentant l'intensité diffusée en fonction de 2θ (ou de $\sin\theta/\lambda$) [69]. Dans ce travail, l'acquisition des données expérimentales de diffraction sur les composés ZnSe et ZnS a été faite en utilisant le diffractomètre Bragg-Brentano.

2.5 Acquisition des données expérimentales de diffraction des rayons X

Le choix des conditions expérimentales de diffraction des rayons X résulte d'un compromis entre l'objectif de la mesure et les contraintes imposées par le matériau à analyser. Une analyse de diffraction des rayons X peut en effet servir à déterminer la structure d'un composé (diffraction de poudre ou diffraction sur monocristal à basse résolution) mais également servir à déterminer la déformation de la densité électronique de(s) la(les) molécule(s) de ce composé (diffraction sur monocristal à haute résolution). Les contraintes quant à elles sont en général liées au pouvoir diffractant des cristaux, à leur taille (cristallites, monocristal), à l'existence d'une structure et à l'absorption des rayons X par ces derniers.

La détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur poudre se fait pratiquement suivant les mêmes étapes que celui du monocristal. Dans ce paragraphe, nous nous attarderons davantage sur les procédures spécifiques à l'état de poudre de l'échantillon. Tout comme pour la diffraction sur monocristal, la préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données en diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) est une étape très délicate et peut influencer grandement les résultats. Trois (03) paramètres importants doivent être pris en compte à cette étape :

- La statistique de comptage : Elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est à dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre.

- La taille des grains : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. Pour un échantillon moyennement absorbant, l'analyse est en général effectuée sur des grains de tailles inférieures ou égales à $10\mu m$.
- L'orientation des grains : Une distribution non aléatoire des grains de l'échantillon donne lieu à des orientations préférentielles. Ceci se manifeste par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction et modifie par conséquent les intensités des rayons diffractés dans une direction.

Ainsi, les données expérimentales de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de poudre de ZnSe et ZnS ont été obtenues à température ambiante sur la ligne de lumière de diffraction de poudre (MCX) [73] du synchrotron d'ELETTRA, situé à Trieste en Italie. Les échantillons ont été préparés avec soin, en les broyant minutieusement et en les insérant dans des tubes capillaires en verre d'un diamètre de 0,3 mm, spécialement conçus pour les expériences de diffraction des rayons X (DRX). La ligne de lumière était équipée d'un diffractomètre à rayons X Huber à 4 axes, doté d'un détecteur rapide à scintillateur, garantissant une acquisition précise des données. L'énergie du faisceau incident a été fixée à 9400 eV pour le ZnS et 9460 eV pour le ZnSe, correspondant aux caractéristiques des échantillons. La taille du pas, définissant l'incrémentangulaire lors de la mesure, a été réglée à 0.01° , permettant une résolution fine des angles de diffraction. Le temps d'exposition a été maintenu à 1 seconde afin d'assurer une collecte de données adéquate. De plus, pour étudier les propriétés à basse température, des mesures ont été effectuées à une température de 300 K en utilisant un cryojet à hydrogène. L'ensemble des spectres des diffractogrammes a été enregistré sur la plage angulaire 2θ de 5° à 70° , avec un pas de 0.1° , permettant ainsi une couverture complète des données de diffraction. Grâce à cette méthodologie expérimentale rigoureuse, des données de haute qualité ont été obtenues, permettant une analyse précise de la structure cristalline des échantillons de poudre de ZnSe et ZnS.

2.6 Méthode de Rietveld pour le traitement des diffractogrammes

La méthode des poudres consiste à l'étude de la diffraction X par des solides cristallisés sous forme polycristalline à orientation supposée parfaitement statique. Pour une famille de plans (hkl) , il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de rayon X une incidence θ compatible avec la relation de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$. Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue. Il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H. M. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction des rayons X [74]. Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé, en utilisant simplement les intensités diffractées et montrant la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout, une acquisition de données de très bonne qualité. La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon et sont les suivantes :

- La position des raies ;
- L'intensité des raies ;
- La forme des raies ;
- Le fond continu.

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental pour obtenir des résultats reproductibles et

de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre :

- Il faut si possible avoir un produit monophasé. Il s'agit, d'éviter la superposition des raies de diffraction avec les raies des phases parasites ;
- Le produit doit être en quantité suffisante. Le porte échantillon doit être profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg Brentano, et des cristallites de taille homogène et faible ;
- La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles. Il faut un porte échantillon à remplissage latéral, dans le cas contraire on peut corriger le phénomène d'orientation préférentielle dans le traitement des données. Cependant, la direction d'orientation préférentielle doit être connue ;
- Le diffractomètre doit être correctement réglé après avoir enregistré le diagramme de diffraction des rayons.

Notre méthodologie peut être résumée ainsi :

- Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg) ;
- Affinement des paramètres de maille et du décalage zéro par la méthode des moindres carrés ;
- Affinement du profil total.

Pendant la mesure, l'échantillon peut subir une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites. Cet affinement de profil est réalisé avec l'option « profil Matching » du logiciel FULLPROF (version 1.9c-May 2008-LLB, JRC) [75], qui permet sans connaître la structure cristalline, d'affiner les paramètres de profil (à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) :

- La position des raies ;
- La largeur à mi-hauteur (FWHM) ;
- La forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne, pseudo-Voigt, ...) ;
- Paramètre d'asymétrie ;
- Bruit de fond.

2.6.1 Affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld

Les paramètres doivent être affinés successivement pour obtenir la solution optimale. L'ordre adopté dans ce travail est le suivant :

- Le zéro $(\Delta 2\theta)_0$;
- Le fond continu (la fonction polynômiale);
- Les paramètres de maille (a , b , c , α , β , et γ);
- Les paramètres de profil des raies (U , V , W , X , Y , Z et η);
- Les paramètres de l'asymétrie des raies (A_1 et A_2).

Dans ce travail, nous affinons le spectre expérimental DRX collecté sur les échantillons (ZnS et ZnSe) conformément aux procédures de préparation susmentionnée à température ambiante ($300^\circ K$) en utilisant le logiciel FULLPROF Suite basé sur la méthode de Rietveld. Le paramètre de réseau et l'angle de liaison utilisés pour cet affinement sont respectivement, $a = 5,667 \text{ \AA}$ et $\alpha = 90^\circ$. Le groupe spatial $F\bar{4}3m$ de ZnSe est automatiquement généré pour le calcul des opérateurs de symétrie tandis que les positions de Wyckoff de Zn et S (Se) sont aux coordonnées $(0,0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$ correspondant aux sites 4(a) et 4(c). L'axe de la cellule unitaire, les paramètres de déplacement thermique, le facteur d'échelle et les paramètres de profil sont affinés tandis que les occupations de site de Zn et S (ou Se) sont fixées à 1, car la non-stœchiométrie n'est pas attendue. Pour la correspondance du profil des raies, nous utilisons la fonction pseudo-Voigt divisée pour l'affinement.

Les paramètres affinés sont le fond continu, les paramètres de maille et les paramètres de profil des raies (η_0 , X , U , V , W), l'intensité relative des raies n'est pas considérée. Le profil des raies est décrit par une fonction pseudo-Voigt qui est une combinaison linéaire des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L) :

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (2.5)$$

Le facteur de forme η , qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne, ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$), varie avec l'angle de diffraction 2θ selon la formule :

$$\eta = \eta_0 + X(2\theta), \quad (2.6)$$

où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle 2θ . La largeur des raies (H) varie avec l'angle 2θ selon la formule de Caglioti :

$$H\lambda = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W, \quad (2.7)$$

où U , V et W sont les coefficients de Caglioti. Une fois que les paramètres de profil des raies sont déterminés précisément, il convient d'affiner avec précaution les paramètres structuraux. Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder :

- Affinement du facteur d'échelle ;
- Décalage du zéro ou décentrement de l'échantillon ;
- Paramètre de maille ;
- Positions atomiques ;
- Paramètre de fonction de profil et asymétrie ;
- Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel ;
- Taux d'occupation atomique (si nécessaire) ;
- Paramètre de déplacement atomique anisotrope individuel (si nécessaire).

Dans l'affinement par la méthode de Rietveld, basée sur le principe statistique des moindres carrés, la quantité à minimiser est :

$$\sum_i W_i (\gamma_{iobs} - \gamma_{ical})^2, \quad (2.8)$$

avec γ_{iobs} l'intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$; W_i le poids statistique de chaque mesure $W_i = \frac{1}{\sigma^2 \cdot \gamma_{iobs}}$, $\sigma^2 \cdot \gamma_{iobs}$ étant la variance. γ_{ical} l'intensité calculée pour un angle $2\theta_i$,

$$\gamma_{ical} = Y_i B F + S \sum_h L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h, \quad (2.9)$$

avec Y_iBF , l'intensité du fond continu (polynôme de degré 6 en $2\theta_i$); S facteur d'échelle; L_h correction de Lorentz-polarisation et multiplicité de la réflexion; F_h est le facteur de structure; $\Omega(x)$ est une fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux; $2\theta_i$ est l'angle de diffraction pour l'abscisse i , tandis que $2\theta_h$ est l'angle de diffraction pour la réflexion h ; A_h est la fonction d'asymétrie et P_h est la fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites. Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la validité de l'affinement. L'examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter. Néanmoins, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indication sur les corrections à apporter. Il s'agit des résidu du profil pondéré R_{wp} et non pondéré R_{exp} , la qualité de l'ajustement $\chi^2 \ll \text{''Goodness of fit''} \gg$ donnés par :

$$\begin{cases} R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i |\gamma_{iobs} - \gamma_{ical}|^2}{\sum_i W_i \gamma_{iobs}^2}}; \\ R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i W_i \gamma_{iobs}^2}}; \\ \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2. \end{cases} \quad (2.10)$$

Dans les équations ci-dessus, N est le nombre de points utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètres variables, C est le nombre de contrainte et $N - P + C$ représente donc le nombre de degré de liberté du système. Il faut noter que les écarts-types, donnés dans le fichier résultat de l'affinement par le programme FullProf Suite, sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques introduites par un bruit de fond, une forme des raies et un modèle structural non adaptés ne peuvent être estimées. Néanmoins, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts types des erreurs systématiques, dont celle qui consiste systématiquement à les multiplier par le facteur de Berar (ou Scor) [76], donné dans le fichier résultat de l'affinement par le logiciel FULLPROF Suite. L'affinement se poursuit en prenant en compte une hypothèse structurale; sont alors introduits le facteur d'échelle; les positions atomiques de chaque atome; les taux d'occupation des sites cristallographiques et les facteurs de déplacement atomique isotropes (ou anisotropes), tout en fixant dans un premier

temps les paramètres de maille aux valeurs affinées grâce à la méthode de Bail. Pour les données obtenues par diffraction des rayons X, on fixe également dans un premier temps les paramètres de profils U, V, W et η aux valeurs obtenues en full pattern matching. A la fin de l'affinement tous ces paramètres sont affinés et tous les autres paramètres (de profil, de maille, ...) sont libérés. L'accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés pour l'hypothèse structurale considérée est jugé par les facteurs de reliabilité R_{wp} (équation 2.3) et R_{Bragg} donné par :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum_i I_i(obs)}, \quad (2.11)$$

où I_i est l'intensité intégrée de la réflexion i .

La différence entre les courbes du profil expérimental et du profil calculé permet également de juger de la qualité de l'affinement. Les écarts-types donnés dans le fichier résultat considèrent une erreur expérimentale provenant seulement de la statistique de comptage mais ne tiennent pas compte du bruit de fond, de la forme des raies ou d'un modèle structural non adapté au matériau. Pour corriger cela, il suffit de multiplier les écarts-types par le facteur de Berar (ou Scor) [76], donné dans le fichier résultat.

2.6.2 Présentation du logiciel FullProf Suite

Le logiciel FULLPROF Suite est un ensemble de programmes cristallographiques (FullProf, WinPLOT, EdPCR, FPStudio...) développé pour l'analyse Rietveld de la diffraction des neutrons ou des rayons X sur poudre, mais avec des capacités pour un seul crystal et de nombreux autres utilitaires. Il a été développé par Juan Rodríguez-Carvajal et al avec les contributions de Laurent Chapon Aziz Daoud-Aladine et al [77]. Le code source de FullProf Suite est écrit en Fortran 90. Pour faire fonctionner le programme, deux fichiers d'entrée sont au moins nécessaires. L'un est le fichier de contrôle dans lequel l'utilisateur doit consigner toutes les données cristallographiques et instrumentales (fichier PCR). L'autre contient l'ensemble des intensités individuelles enregistrées (fichier.dat). Ce fichier est optionnel si on souhaite simuler un diagramme donné dans des conditions de mesures définies [78]. Ce programme permet de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et de traiter plusieurs phases simultanément.

Pour assurer le succès de l'affinement, il est impératif que les paramètres de profil tels que le fond continu, les dimensions de la maille élémentaire et les coefficients U, V, W de la relation de Cagliotti [79] soient correctement initialisées. Le principe a été introduit par Pawley [80]. La figure 2.9 montre la Barre d'outils de ce programme avec les différentes entrées possibles :

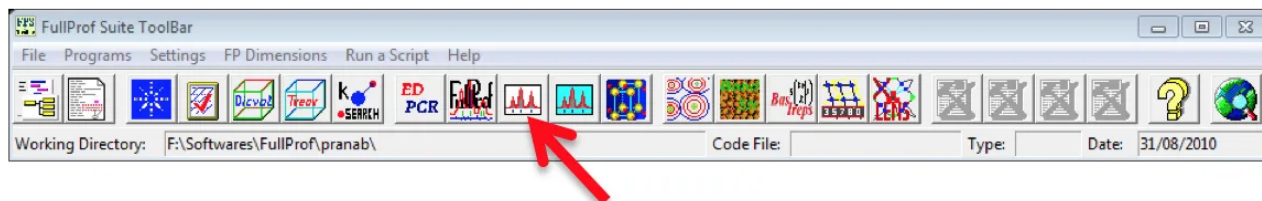


Figure 2.9 – Barre d'outils de FullProf Suite [77].

cette barre d'outils, on a quelques que fonctionnalités suivantes :

- **WinPLOTR / WinPLOTR-2006** : permet de visualiser les modèles de diffraction de poudre, d'ajuster les pics indépendants (CW et TOF).
- **FullProf** : permet d'affiner la structure cristalline.
- **EdPCR** : permet d'éditer le fichier de contrôle d'entrée FullProf.
- **PCR** : crée un fichier PCR.
- **DICVOL04** : Pour déterminer la bonne solution.
- **Graphics** : programme de dessin (FullProf Studio).
- **Help** : Aide du logiciel.

La stratégie d'affinement avec FullProf Suite consiste à :

- faire d'abord un affinement de profil total ('pattern matching') pour disposer de bonnes valeurs des paramètres de maille et de profil (U V W η ...).
- faire un premier $n = 0$ et $IRF = 0$.
- libérer les variables progressivement.
- exclure les régions de fond continu.
- faire des agrandissements graphiques ; observer les valeurs de R_{wp} (appréciation du modèle), R_{exp} (appréciation de la statistique), χ^2 sachant que $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$ (Bon R_{wp} typiquement 7 – 10%, mais aussi 15% si R_{exp} élevé [81] et vérifier graphiquement en cours d'affinement si les indices des réflexions mal emboîtées ne correspondent pas à une orientation préférentielle

pour juger le résultat de l'affinement.

Les principales causes d'erreurs systématique sont : L'orientation préférentielle ; fond continu ; hypothèses de description des profils de raies (équation de Gagliotti, élargissements anisotropes puis absorption) et les instabilités du faisceau incident.

2.6.3 Affinement des diffractogrammes ZnS et ZnSe

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode d'affinement par " ajustement avec les paramètres atomiques (Reitveld)" dans FullProf-suite pour affiner les paramètres de maille des échantillons analysés par diffraction sur poudre. En effet, pour modéliser le diffractogramme expérimental, la méthode Reitveld prend en compte tous les paramètres d'un diffractogramme de poudre. Les Paramètres à affiner sont :

a) Le fond continu : Le fond continu est la résultante de la contribution du diffractomètre (diffusion de l'air, électronique de comptage, etc.) et celle de l'échantillon (diffusion Compton, fluorescence X, diffusion diffuse etc.). La simulation de ce bruit de fond se fait soit à partir des valeurs de 2θ sélectionnées dans le diagramme entier et suivi d'une interpolation linéaire pour les valeurs intermédiaires, soit à partir d'une expression analytique empirique généralement polynômiale.

b) La position des raies : Expérimentalement, il est généralement inévitable d'observer des déplacements de raies $\Delta 2\theta = 2\theta_{obs.} - 2\theta_{calc.}$. La correction de ces diverses sources d'erreurs expérimentales systématiques est basée sur l'utilisation d'un étalon. A partir des déplacements des raies observées par rapport aux positions théoriques et par interpolation, on peut proposer des valeurs correctives. Le N.I.S.T.55 propose un certain nombre de ces étalons, suivant la zone de 2θ que nous souhaitons corriger (ex. : LaB6, ZnSe, ZnS, CdSe, CdTe, AsGa, Si...). Les sources de déplacements des raies sont fonctions du type de diffractomètre utilisé. En géométrie Bragg-Brentano, géométrie du diffractomètre utilisé dans ce travail, ces sources sont en général :

— Le défaut du "zéro" est lié au fait que le « zéro » des graduations du détecteur ne coïncide pas exactement avec l'origine des angles 2θ donnée par le faisceau direct. Ce défaut est simulé par une constante correctrice algébrique $\Delta 2\theta_0$. Avec un montage expérimental correct, ce zéro

est inférieur au pas de mesure du détecteur.

- Le mauvais centrage de l'échantillon plan. Ce décalage en angle de la position (2θ) de certaines familles de raies hkl intervient lorsque la surface plane de l'échantillon est anormalement déplacée d'une valeur algébrique "s" par rapport à l'axe du diffractomètre. La simulation de ce facteur se fait avec l'expression donnée par l'équation 2.12.

$$\Delta 2\theta(\text{rad}) = 2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}} = -\frac{2 \cdot s \cdot \cos\theta}{R} \quad (2.12)$$

Avec l'origine sur l'axe du goniomètre, perpendiculaire à la surface plane de la poudre et R le rayon du goniomètre.

- La "transparence" de l'échantillon plan. Le "plan moyen diffractant" est toujours en dessous de la surface de l'échantillon. Le "déplacement $\Delta 2\theta$ de transparence" correspondant est simulé par l'expression donnée par l'équation 2.13.

$$\Delta 2\theta(\text{rad}) = 2\theta_{\text{obs}} - 2\theta_{\text{calc}} = -\frac{\sin(2\theta)}{2\mu R} \quad (2.13)$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon et R est le rayon du goniomètre.

c) Le profil des raies : Le profil de chaque raie est constitué de son élargissement et de sa forme. La largeur des raies de diffraction est généralement quantifiée :

- Soit par la largeur à mi-hauteur H_k ou FWHM (Full Width at Half Maximum) du pic.
- Soit par la largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{max} que le pic.

La loi de Caglioti dont l'expression est donnée par l'équation 2.14 est utilisée pour simuler H_k

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W. \quad (2.14)$$

Les paramètres U, V et W étant ajustables. On définit le facteur de forme d'une raie k par la grandeur φ tel que $\varphi = \frac{H_k}{\beta_k}$. Les valeurs de ce facteur sont en général inférieures à l'unité. La forme des raies résulte de la contribution de :

- La fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident,

- La fonction instrumentale (liée à l'optique, au monochromateur, etc.) qui, de manière générale, induit une forme "gaussienne" au pic.
- La fonction échantillon (liée à la taille des grains, les microcontraintes, etc.) qui, de manière générale, induit une forme « Lorentzienne » au pic.

La figure 10 donne la représentation des exemples de fonctions Gaussienne et la simulation

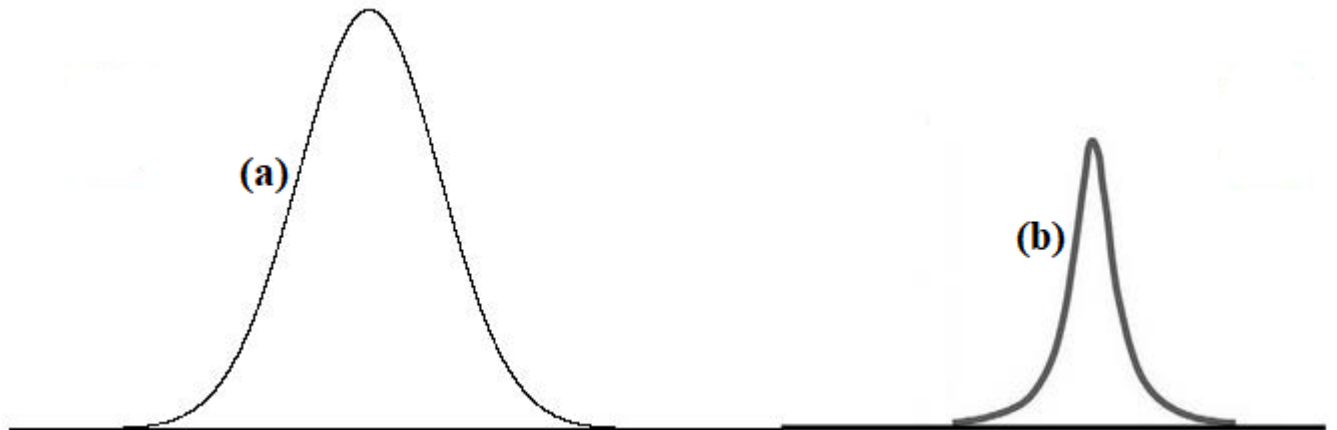


Figure 2.10 – Schéma présentant une (a) fonction Gaussienne et (b) une fonction Lorentzienne.

parfaite des formes des raies de diffraction nécessite l'utilisation de ces deux fonctions. C'est la raison pour laquelle les fonctions Voigt qui sont des combinaisons linéaires des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L), sont en général été utilisées. Ainsi, selon la nature des pics du diagramme expérimental, les fonctions pseudo-Voigt élémentaire (PV) (équation 2.15) et les fonctions de Thompson-Cox-Hastings-modifiée (TCH-Z) (équation 2.16) sont couramment utilisées.

$$PV = \eta L - (1 - \eta)G, \quad (2.15)$$

avec $\eta = A + B(2\theta)$.

$$TCH - Z = \eta L - (1 - \eta)G, \quad (2.16)$$

avec $\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3$ où $q = \frac{H_L}{H} H^5$

$$q = H_G^5 + 2,69269H_G^4 \cdot H_L + 2,42843H_G^3 \cdot H_L^2 + 4,47163H_G^2 \cdot H_L^3 + 0,07842H_G \cdot H_L^4 + H_L^5 H_G^2$$

$$q = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \text{ et } H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos^2 \theta}.$$

Ainsi, dans la fonction $TCH - Z$, le calcul des composantes gaussiennes (H_G) et lorentziennes (H_L) de la largeur à mi-hauteur H de la raie considérée permettent de calculer le paramètre de

combinaison linéaire η .

d) L'asymétrie des raies : De manière générale, les pics de diffraction en DRXP sont toujours asymétriques aux faibles valeurs de θ pour des raisons principalement instrumentales (voir Figure 2.11). La relation semi-empirique introduite par Berard et Baldinozzi et donnée par l'équation 2.17 est simulée avec le logiciel FULLPROF Suite pour obtenir les informations sur le matériau étudié .

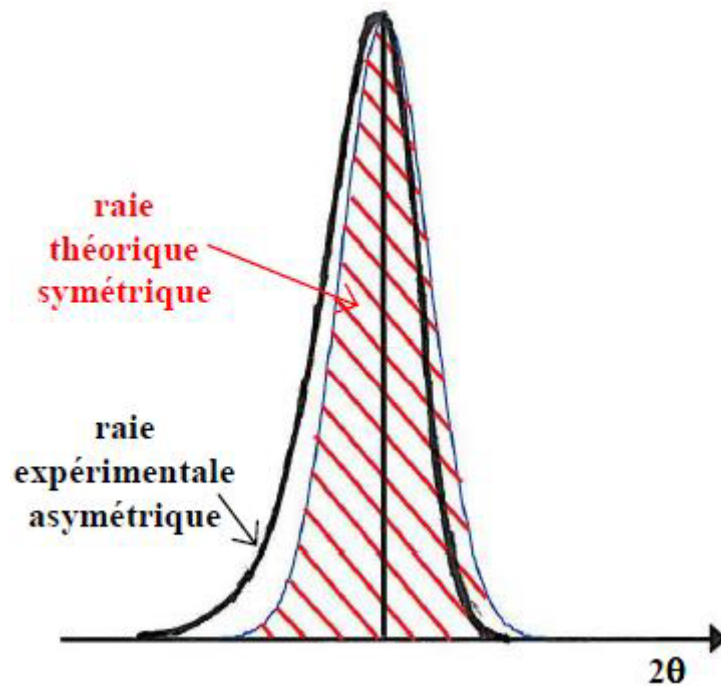


Figure 2.11 – Schéma présentant le caractère asymétrique d'un pic de diffraction de rayons X sur poudre.

$$A_{sk} = 1 + \frac{A_1 F_a(z) + A_2 F_b(z)}{\tan\theta} + \frac{A_3 F_a(z) + A_4 F_b(z)}{\tan 2\theta}, \quad (2.17)$$

où z est la variable centrée réduite, $z = \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H}$, $F_a(z)$ et $F_b(z)$ sont définis à partir de la fonction $f(z) = e^{-z^2}$ et leurs expressions sont données respectivement par les équations 2.18.

$$F_a(z) = 2ze^{-z^2}, \quad (2.18)$$

$$F_b(z) = (8z^3 - 12z)e^{-z^2}. \quad (2.19)$$

Les variables A_1 , A_2 , A_3 et A_4 étant à déterminer. En général, la correction est faite jusqu'aux valeurs de 2θ égales à 40° et seul l'utilisation du premier terme (détermination de A_1 et A_2) suffit

pour faire une simulation parfaite de ce paramètre.

e) l'intensité des raies : Les intensités des réflexions dans cet affinement ne sont pas calculées à l'aide des facteurs de structure mais par itération en affectant une intensité commune (par exemple 50% de la valeur maximum observée) à toutes les réflexions simulées, puis en les affinant à l'aide de la fonction de coût (équation 2.17) qui est minimisée par moindres carrés (équation 2.20)

$$Y_{i,calc} = Y_{i,f} + \sum_k Y_{i,calc}^k \quad (2.20)$$

Avec $Y_{i,calc} = I_{hkl} \cdot \Phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right)$ Où : $Y_{i,calc}$: Nombre de coups total calculé au pas "i" ;

$Y_{i,f}$: Nombre de coups de fond calculé au pas "i" ;

$Y_{i,calc}^k$: Nombre de coups calculé pour la raie k au pas "i" ;

I_{hkl} : Intensité de la raie k ;

Φ : Valeur en 2θ de la fonction de forme normalisée considérée pour la raie k (L, G, PV ou TCH - Z) ;

i : Numéro du pas de mesure (auquel correspond la valeur $(2\theta)_i$; i varie de 1 à n) et H_k : Largeur de la raie à mi-hauteur de la raie de position $(2\theta)_k$.

$$S = \sum_{i=1}^n w_i (Y_{i,obs} - Y_{i,calc})^2 \quad (2.21)$$

Où $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$. Avec σ_i^2 , l'écart type sur $Y_{i,obs}$, n , le nombre total de réflexions observées (c'est-à-dire mesurées)

L'intensité calculée de la raie "k" (I_{calc}^k) est obtenue par l'équation 2.14. L'affinement par ajustement « Le Bail » nécessite donc les informations suivantes pour son initiation :

- les valeurs des paramètres de maille trouvées à l'étape de l'indexation ;
- Un groupe d'espace qui n'entraîne aucune extinction systématique pour le système cristallin ;
- Des points de fond continu suffisamment nombreux et bien répartis pour bien le représenter ;
- Les valeurs « standards » des paramètres dépendant du diffractomètre utilisé.

2.6.4 Critère de qualité du spectre modélisé

La qualité de la "superposition" des diffractogrammes observés et calculés est évaluée à l'aide de plusieurs "facteurs d'accord" (R_p , R_{wp} , cR_p , cR_{wp} , R_1 ou R_{Bragg} , R_F et χ^2) et une courbe différence entre les deux spectres (voir figure 2.12). Nous présentons les expressions de facteurs de désaccord utilisés dans ce travail.

$$R_p = \frac{\sum_i |\gamma_{i,obs} - \gamma_{i,calc}|}{\sum_i \gamma_{i,obs}} \text{ et } R_{wp} = \left(\frac{S}{\sum_i w_i \gamma_{i,obs}^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.22)$$

Les valeurs proches de zéro pour ces paramètres témoignent de la bonne superposition des deux diffractogrammes (expérimental et calculé) et donc, de la très bonne qualité du modèle Le Bail construit. La figure 2.12 illustre le diffractogramme du ZnSe. Sur la Figure 2.12, les points

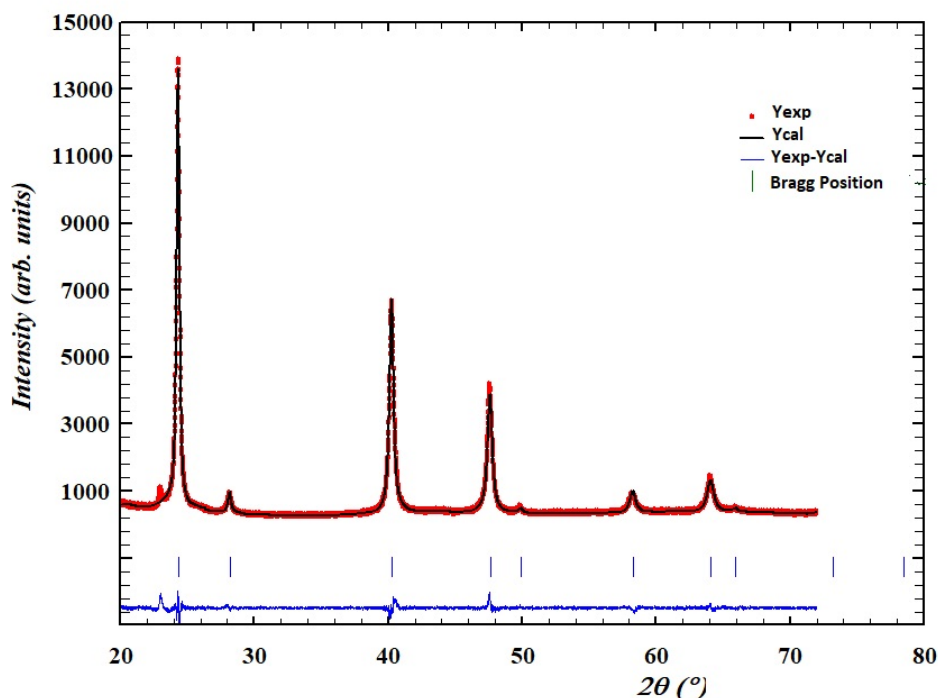


Figure 2.12 – Les diffractogrammes expérimentaux (Y_{exp} : rouge) et calculés (Y_{cal} : noir) issus du raffinement de Rietveld du système ZnSe, obtenus à une température de 300 K. La courbe bleue représente la différence ($Y_{exp} - Y_{cal}$) et les barres verticales indiquent les positions de Bragg.

bleus indiquent les données, les courbes rouges représentent l'ajustement et les courbes vertes représentent les résidus. On note que les résidus autour des pics ont des queues très courtes et sont facilement isolés.

Le diffractogramme présenté sur la Figure 2.12, obtenu à partir du traitement DRX, révèle les

positions des pics de diffraction caractéristiques correspondant aux plans cristallins, permettant ainsi d'identifier la structure cristalline globale du matériau. Cependant, elle ne fournit pas une vue complète de la structure atomique des matériaux. En combinant cette méthode avec d'autres approches complémentaires telles que l'EXAFS, il devient possible d'obtenir des informations détaillées sur la structure atomique des matériaux, incluant les distances interatomiques, les coordinations atomiques, les désordres structuraux...

2.7 Traitement des données en EXAFS

Le signal EXAFS se déduit de la mesure du coefficient d'absorption des rayons X. Ce coefficient noté (μ) , est une fonction de l'énergie des rayons X incidents et se calcule à partir des intensités mesurées des faisceaux incidents et transmis suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu(\omega)x). \quad (2.23)$$

L'absorption mesure la capacité d'un échantillon à atténuer un faisceau de photons, en fournissant des informations sur la distribution des niveaux d'énergie d'un échantillon. Nous limitons la

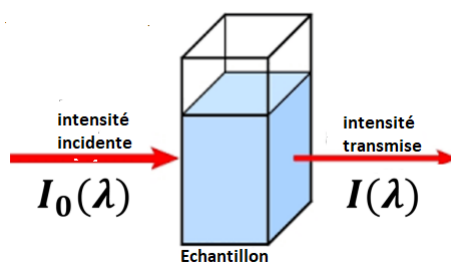


Figure 2.13 – Absorption des rayons X par un échantillon quelconque.

description plus poussée à la gamme d'énergies des photons à environ 1 à 40 keV, comme pour la plupart des études XAS qui couvre tous les résultats expérimentaux décrits dans cette thèse. Dans ce régime, l'effet de photo-absorption est la contribution dominante des atomes légers, aux atomes très lourds [82]. La probabilité de la diffusion élastique qui est le deuxième mécanisme d'interaction le plus fort dans cette gamme d'énergie, marque une forte dépendance angulaire et est minimale le long du vecteur de polarisation du rayonnement incident. La Figure 2.14 nous présente des sections efficaces d'interaction des rayons X avec un électron pour l'effet photoélec-

trique, la diffusion cohérente et incohérente, la production de paires ainsi que la section efficace d'interaction totale [82]. Lorsque l'énergie ω des photons X augmente, le coefficient d'absorption

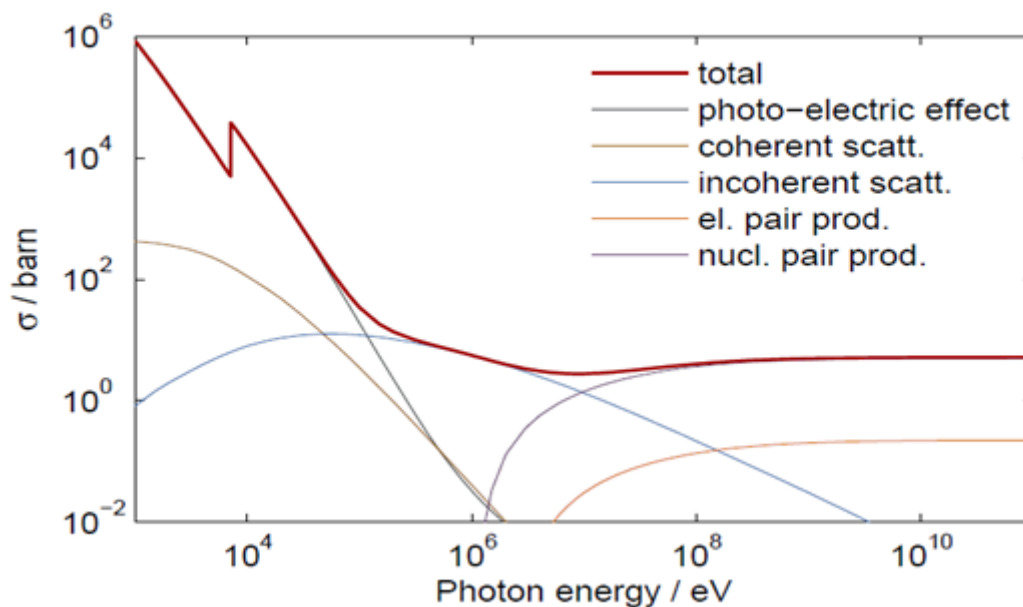


Figure 2.14 – Trajectoire des électrons éjectés après collision entre les rayons X et la matière

$\nu(\omega)$ diminue. Ce comportement est interrompu par de nettes discontinuités, les seuils d'absorption, qui prennent naissance lorsque les photons gagnent suffisamment d'énergie pour extraire un électron d'un niveau plus profond. Les seuils d'absorption les plus énergétiques, les seuils K par exemple, correspondent à l'extraction d'un électron du niveau le plus profond (niveau 1s). Le tableau 2.1 est celle de la correspondance entre les seuils et les niveaux électroniques centraux.

Tableau 2.1 – Correspondance des seuils et des niveaux d'énergie utilisée en XAS

Seuil	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V
Sous-couche	1s	2s	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	3s	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$

2.7.1 Dispositif expérimental en EXAFS

L'acquisition des spectres EXAFS nécessite un dispositif expérimental de haute performance. Il est constitué d'une source de rayons-X, d'un système optique, des détecteurs et d'un micro-ordinateur dont chacun joue un rôle spécifique. Le faisceau de rayons X émis par la source passe à travers le système optique et parvient à l'échantillon. Un détecteur placé à l'entrée de l'échantillon permet de mesurer l'intensité du faisceau entrant (intensité incidente). Un autre

placé à la sortie permet de mesurer l'intensité du faisceau transmis (intensité transmise).

Miroirs et fentes optiques

Dans le dispositif expérimental de l'EXAFS, le système optique est constitué d'un miroir de focalisation, de fentes et du monochromateur. Les miroirs installés sur la ligne optique sont constitués de matériaux transparents recouverts d'une couche de substance sur une des faces. Les miroirs permettent l'élimination des harmoniques, la collimation et la focalisation dans la transmission du faisceau. On utilise généralement les miroirs de type sphérique en EXAFS à l'instar de celui du type I Wolter [83] Sa surface recouverte de platine permet la réflexion de moins de 12 keV et la concentration d'énergie lumineuse sur une petite surface. Le phénomène de réflexion totale est le fondement de base de leur principe de fonctionnement. Le miroir se comporte comme un filtre qui permet d'absorber les photons d'énergies élevées et de réfléchir ceux de faibles énergies. Il permet également par l'intermédiaire d'un système de fentes de collimater le faisceau par concentration du maximum de rayons lumineux sur un point unique. Ceci est d'une grande importance du fait que le système permet de limiter le faisceau incident divergent et fournit une section de faisceau d'environ $0.8 \text{ -} 1 \text{ cm}^2$ [84].

Monochromateur

Le monochromateur est un dispositif qui permet de sélectionner un domaine de longueurs d'onde voulu dans un rayonnement électromagnétique du spectre continu afin d'obtenir une raie monochromatique. Constitué de matériaux cristallins, il est placé sur la trajectoire du faisceau à la sortie du système de collimation. Pour isoler une petite bande de longueurs d'onde, on utilise la réflexion sur un plan cristallin du monocristal : c'est le phénomène de monochromatisation. Pour que la monochromatisation soit effective, la relation de Bragg doit être satisfaite pour une longueur d'onde λ donnée. Le choix de la nature du cristal du monochromateur est important du fait que ce dernier doit avoir des propriétés lui permettant de supporter la haute charge thermique et lumineuse des sources de rayonnement [85]. On utilise fréquemment dans les montages EXAFS les monocristaux du Si (220) et Ge (111). Ils offrent respectivement une plage de longueurs d'onde de 0.6\AA ($E = 20.7\text{keV}$) et de 3.25\AA ($E = 3819\text{keV}$) [38 ; 85]. E est l'énergie incidente

correspondante. Généralement, deux monochromateurs sont disposés en parallèle dans les stations EXAFS dans le but de mieux contrôler la résolution du faisceau incident.

Système de détection de mesure EXAFS

Le coefficient d'absorption s'obtient classiquement en enregistrant l'intensité du faisceau avant et après la traversée de l'échantillon. Dans le cas de films minces ou de matériaux massifs, les méthodes de détection les plus utilisées sont : la détection en transmission, la détection de courant (TEY : Total Electron Yield, PEY : Partial Electron Yield) et la détection par fluorescence. La détection en transmission est la plus appropriée en EXAFS (fig. 14). On utilise généralement les détecteurs solides (les semiconducteurs, les détecteurs à scintillation) et les détecteurs à gaz (la chambre à ionisation, le compteur proportionnel). Les détecteurs permettent d'observer des manifestations physiques des particules et de mesurer leurs propriétés [85]. Les détecteurs à gaz (chambre d'ionisation) sont le plus souvent utilisés en EXAFS. La détection provient de l'interaction électromagnétique produite dans la chambre d'ionisation entre les photons transmis et les ions du gaz. Les gaz argon (A_r), krypton (K_r), néon (N_e), etc. sont conseillés pour les expériences de l'EXAFS. La figure 2.15 est le dispositif expérimental généralement utilisé dans les mesures en l'EXAFS. Elle met en évidence les différents composants et le trajet des RX. Le trajet du faisceau doit aller de la source des RX à la chambre d'ionisation. Un micro-ordinateur placé après la chambre permet d'enregistrer les valeurs des intensités incidente I_0 et transmise I pour différentes énergies correspondant aux angles de Bragg θ du monochromateur.

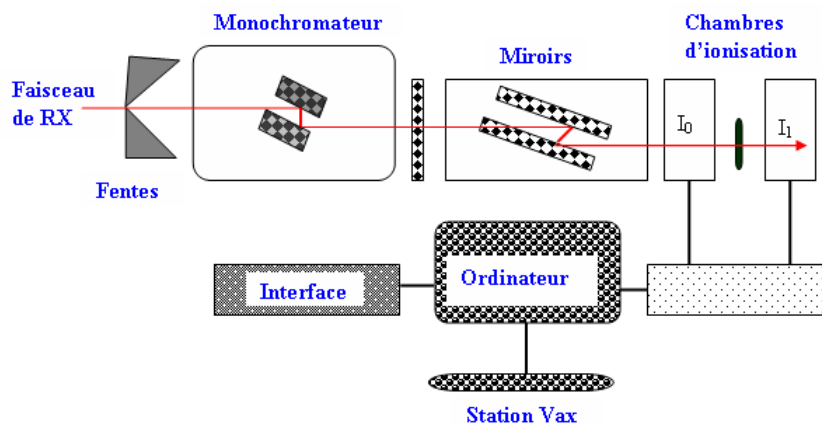


Figure 2.15 – Dispositif expérimental de mesure en EXAFS. Les fentes optiques laissent passer le faisceau des rayons X. Le monochromateur sélectionne une seule longueur d'onde. Deux détecteurs (chambres d'ionisation) placés avant et après l'échantillon permettent de mesurer les intensités incidente I_0 et transmise I . Les données sont stockées dans un micro-ordinateur sous forme de fichiers ASCII.

2.7.2 Préparation des échantillons de ZnSe et ZnS et acquisition des données EXAFS

EXAFS repose sur l'analyse des variations fines de l'absorption des rayons X lorsqu'ils interagissent avec l'échantillon. Dans cette étude, des échantillons de poudre commerciale de ZnSe (14 mg) et de ZnS (14 mg), provenant de Sigma-Aldrich, ont été préparés séparément. Ils ont été mélangés avec 186 mg de graphite en tant que matrice afin d'obtenir un saut de seuil d'environ 0,9 eV. Un mortier et un pilon ont été utilisés pour assurer l'homogénéité du mélange. Par la suite, chaque mélange a été transféré dans un dispositif appelé « peletter », où une pression de 2,5 mbar a été appliquée pour former des plaquettes. Les différentes étapes de préparation de ces composés sont illustrées dans les figures 2.16 a, 2.16 b, 2.16 c et 2.16 d. Les plaquettes obtenues ont ensuite été montées sur un porte-échantillon en carbone et placées dans la chambre à échantillons pour les mesures expérimentales en EXAFS. Les mesures ont été réalisées sur la ligne de faisceau XAFS située au centre de synchrotron ELETTRA à Trieste, en Italie.

Les données expérimentales ont été acquises dans les conditions ci-après :

- les mesures EXAFS ont été réalisées en transmission au seuil K du Se (12658 eV) dans le composé ZnSe, ainsi qu'au seuil K du Zn (9659 eV) dans les composés ZnS et ZnSe.
- l'anneau de stockage fonctionnait à une énergie de 2 GeV, produisant un courant minimum de 309 mA. Un monochromateur à double cristal en silicium (111) a été utilisé et calibré à

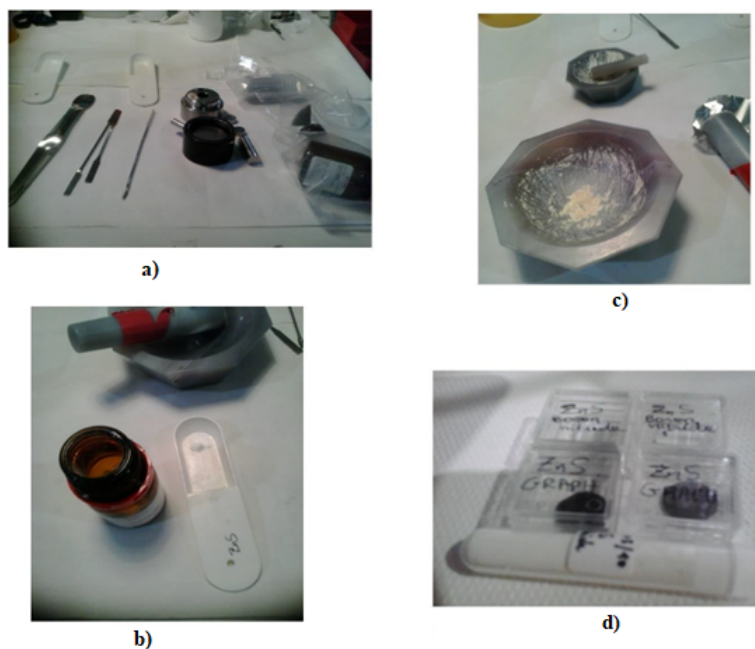


Figure 2.16 – Etapes de préparation des échantillons du sulfure de zinc ZnS ou Séléniure de zinc ZnSe. a) Assemblage du matériau nécessaire; b) Grammage de l'échantillon; c) Mixage pour obtention d'un mélange homogène; d) Plaquettes obtenues pour mesures expérimentales.

l'énergie de 9659 eV, correspondant au point d'inflexion du spectre XANES de la référence Zn.

- la chambre d'ionisation utilisée pour la détection du faisceau incident I_0 était remplie de gaz dihydrogène (N_2) à 1700 mbar et d'hélium (He) à 300 mbar. La chambre d'ionisation utilisée pour la détection du faisceau transmis I1 était remplie de gaz (N_2) à 1000 mbar, de gaz (He) à 650 mbar et d'argon (Ar) à 350 mbar. La chambre de référence était remplie de gaz (N_2) à 1000 mbar, de gaz (He) à 70 mbar et d'argon (Ar) à 930 mbar.
- les données de température ont été collectées en mode transmission en utilisant un cryostat à hélium pour les basses températures et un four à vide associé à un thermocouple pour les hautes températures.
- les données ont été collectées aux températures suivantes : 20 K, 70 K, 100 K, 150 K, 300 K, et 423 K, dans l'intervalle d'énergie [9460 eV - 10893 eV] pour le ZnS et [12458 eV - 14186 eV] pour le ZnSe, avec un vecteur d'onde de $0,18 \text{ \AA}^{-1}$.
- au moins deux spectres ont été enregistrés à chaque température. Les données expérimentales sont stockées sous forme de fichiers ASCII qui seront utilisés dans l'analyse des données EXAFS.

— le traitement de ces fichiers est effectué à l'aide des logiciels EXTRA , Athena, Artemis et Origin2018.

Cette combinaison de techniques et de préparations d'échantillons a permis d'obtenir des données de haute résolution pour une analyse détaillée des composés ZnSe et ZnS.

2.7.2.1 Conversion des variables expérimentales

Lors d'une expérience EXAFS, le signal obtenu est le coefficient d'absorption du matériau $\mu \cdot x$ (où x est l'épaisseur de l'échantillon en fonction de l'énergie). La première étape de l'analyse consiste à déterminer le signal EXAFS $\chi(k)$. Ce signal est une somme de plusieurs termes et nous cherchons à déterminer les paramètres N_i et R_i . La plupart des programmes d'analyse de données permettent d'accéder à ces paramètres par une technique de filtrage de Fourier (transformée de Fourier directe puis inverse). Le signal résultant de cette procédure est un spectre EXAFS partiel qui correspond à la contribution d'une ou plusieurs couches atomiques au spectre EXAFS total. Le nombre de paramètres à déterminer est alors réduit, ce qui facilite l'analyse. Ils sont obtenus par ajustement par moindres carrés. Lors d'une expérience, les données enregistrées sont les intensités avant (I_0) et après échantillon (I) en fonction de l'énergie E . Le coefficient d'absorption est calculé par $\mu \cdot x = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$ si l'expérience s'est déroulée en transmission et par $\mu \cdot x = \frac{I}{I_0}$ s'il s'agit d'une détection de fluorescence (FY) ou d'électrons (TEY ou CEY). Le signal EXAFS s'exprime théoriquement à partir de μ comme $\frac{\mu - \mu_0}{\mu}$ ou comme $\frac{\mu \cdot x - \mu_0 \cdot x}{\mu \cdot x}$ où μ_0 est l'absorption atomique. Le coefficient d'absorption expérimental contient l'absorption de la matrice (μ_1). Cette absorption étant quasiment constante sur tout le domaine en énergie, elle équivaut à un fond continu qui doit être soustrait au coefficient d'absorption μ . Le signal EXAFS s'écrit donc :

$$\frac{\mu - \mu_1 - \mu_0}{\mu} \quad (2.24)$$

Théoriquement, la formule EXAFS s'exprime comme une fonction de k . Sur le signal expérimental, il est donc nécessaire de transformer les énergies en vecteurs d'onde. Cette transformation s'opère par la relation $E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, ce qui nécessite la détermination de E_0 . L'énergie du seuil est choisie arbitrairement, soit au maximum de la dérivée, soit à la mi-hauteur du saut d'absorption.

Généralement, elle est prise à mi-hauteur pour plus de reproductibilité puisque le point d'inflexion est variable selon les structures existant dans le seuil. Ce choix reste néanmoins arbitraire. En conséquence, la valeur de E_0 sera affinée lors des ajustements.

2.7.2.2 Suppression de l'absorption atomique pré-seuil

Ici, on s'intéresse à la région en-deça du seuil d'absorption. La région avant le seuil est affectée aux basses énergies ($E < E_0$ seuil), à la diffusion Compton, aux autres processus tels que l'absorption par les impuretés. Ces impuretés peuvent provenir de l'optique du système et de l'échantillon. Il est nécessaire de soustraire cette absorption pré-seuil car elle constitue des parasites dans le signal EXAFS à analyser. Cette soustraction permet de conduire à une bonne normalisation de la fonction EXAFS. La suppression de la zone pré-seuil se fait par l'ajustement de l'absorption totale dans cette zone par une fonction polynomiale extrapolée dans la région EXAFS. La fonction polynomiale à utiliser dans ce cas est généralement décrite par la forme empirique de la fonction de Victoreen [86].

$$\mu_0 = A\lambda_{ph}^3 - B\lambda_{ph}^4. \quad (2.25)$$

Où μ_0 est l'absorption atomique pré-seuil, A et B sont des constantes qui dépendent du numéro atomique Z. λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X. Pour obtenir l'absorption de l'élément central et des atomes voisins, on soustrait par la suite l'absorption de Victoreen de l'absorption totale $\mu(E)$. On observe sur la figure 2.17, l'absorption mesurée avec le fit de Victoreen en fonction de la longueur d'onde du photoélectron et celle obtenue après suppression du pré-seuil par la courbe de Victoreen. Il s'agit de la mesure d'absorption au seuil K du Sélénium (Se) dans le composé ZnSe à la température de $20^\circ K$. Le bon ajustement est obtenu dans la zone $[0.982 - 0.987]\text{\AA}$.

2.7.2.3 Suppression de l'absorption atomique post-seuil

L'analyse EXAFS d'un atome isolé devient de plus en plus complexe à cause de la difficulté de mesurer le coefficient d'absorption atomique $\mu_0(E)$ en l'absence des atomes voisins. L'extrac-

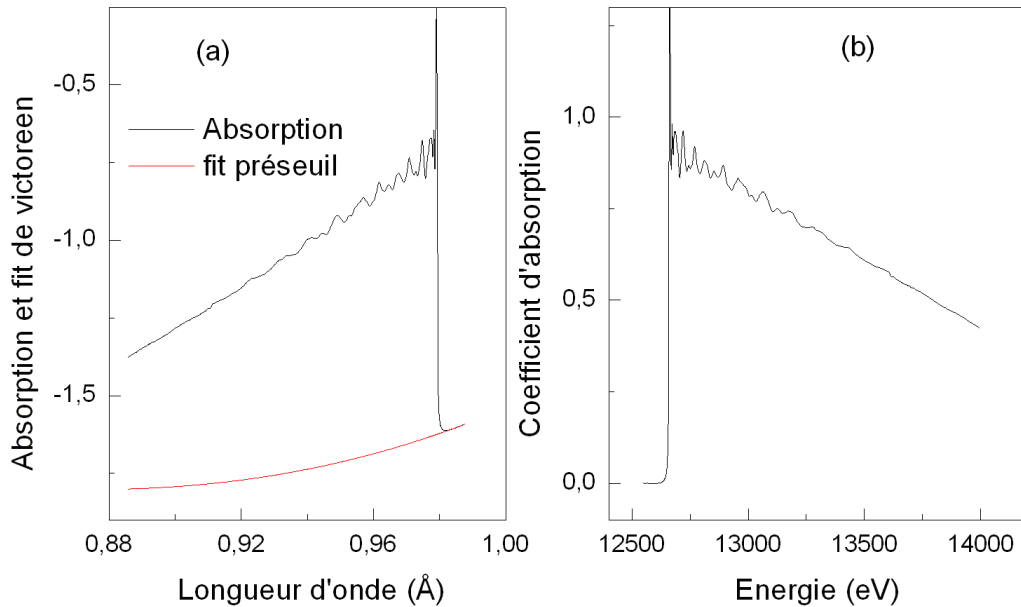


Figure 2.17 – (a) Absorption totale mesurée (trait continu) et Victoreen (en rouge) au seuil K de Se dans ZnSe à 20° K en fonction de la longueur d'onde, (b) Absorption obtenue après suppression du Victoreen au seuil K de Se dans ZnSe à 20° K.

tion des modulations EXAFS $\chi(k)$ de la courbe d'absorption totale mesurée $\mu(E)$, nécessite la suppression de cette absorption atomique. La variation du coefficient d'absorption encore appelée absorption vraie $\Delta\mu(E)$ de l'atome central photoexcité est donnée par la relation :

$$\Delta\mu(E) = \mu(E) - \mu_0(E). \quad (2.26)$$

En général, plusieurs procédures de fit utilisant les fonctions polynomiales pour soustraire le bruit de fond existent. La méthode des fonctions splines ou B-splines polynomiales utilisant la méthode des moindres carrés est la plus pratique et la plus utilisée. La méthode des moindres carrés permet de comparer des données expérimentales, généralement entachées d'erreurs de mesure à un modèle mathématique sensé décrire ces données. La fonction B- spline quant à elle est une série de fonctions polynômes définie par intervalles. La méthode des moindres carrés de cette fonction permet de soustraire les composantes du bruit de fond aux basses fréquences de $\mu(E)$ sans influencer les hautes fréquences des oscillations EXAFS. Pour une bonne soustraction du bruit de fond aux basses fréquences, l'utilisation d'un grand nombre d'intervalles est requise. Nous avons défini 3 fonctions de degré 2 sur 3 intervalles [2,1-8[, [8-12[et [12-16] pour un bon ajustement de la zone post-seuil. La courbe d'absorption avec le fit post-seuil et les oscillations

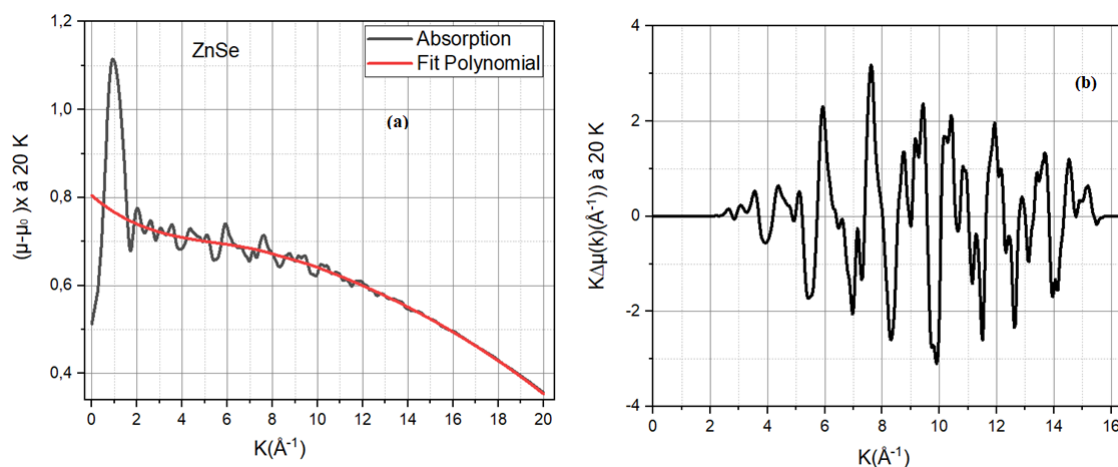


Figure 2.18 – (a) Absorption mesurée après soustraction post seuil (trait continu) et absorption atomique extraite (en rouge); (b) Oscillations EXAFS $k\Delta\mu(k)$ au seuil K de Se dans ZnSe à 20° K, en fonction du module du vecteur d'onde du photoélectron, respectivement. $K(\text{Å}^{-1}) = k_{ph}$

EXAFS non normalisées ($k\Delta\mu(k)$) résultantes après cette soustraction post-seuil, en fonction du vecteur d'onde sont présentées respectivement, sur les figures 2.18 a et 2.18 b. On observe une décroissance de l'amplitude des oscillations EXAFS obtenues (Figure 2.18 b) lorsque le vecteur d'onde k_{ph} augmente et qui tend à disparaître aux grandes valeurs de k_{ph} .

2.7.2.4 Normalisation des données en EXAFS

La normalisation de la partie oscillante du coefficient d'absorption μ par la partie lisse de l'absorption atomique $\mu_0^{ph}(E)$ calculée par la formule de Victoreen permet de définir la fonction d'interférence EXAFS. Si l'analyse des données est procédée sur des composés modèles, la fonction d'interférence $\chi(E)$ est bien celle donnée par l'équation (1.31). Lorsque l'absorption dépend en premier de l'atome absorbeur et non de son état chimique, on suppose que la dépendance en énergie de $\mu_0(E)$ dans les composés inconnus et de référence est la même. Le point de normalisation est généralement choisi autour de 20 eV à 50 eV après le seuil. Pour une bonne modélisation du signal EXAFS dépendant du vecteur d'onde k du photoélectron, la fonction $\chi(E)$ doit être convertie dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} . Après avoir normalisé la fonction EXAFS ($\Delta\mu$) et converti les variables dans l'espace de vecteur d'onde, on obtient la Figure 2.19 qui est celle obtenue au seuil K du Se dans ZnSe à 20° K. La pondération d'ordre 2 (k^2) a été utilisée dans le but d'amplifier le signal EXAFS. On observe des irrégularités de périodicité et l'atténuation de l'amplitude dans la zone des faibles valeurs de k . Le signal EXAFS tend à disparaître pour

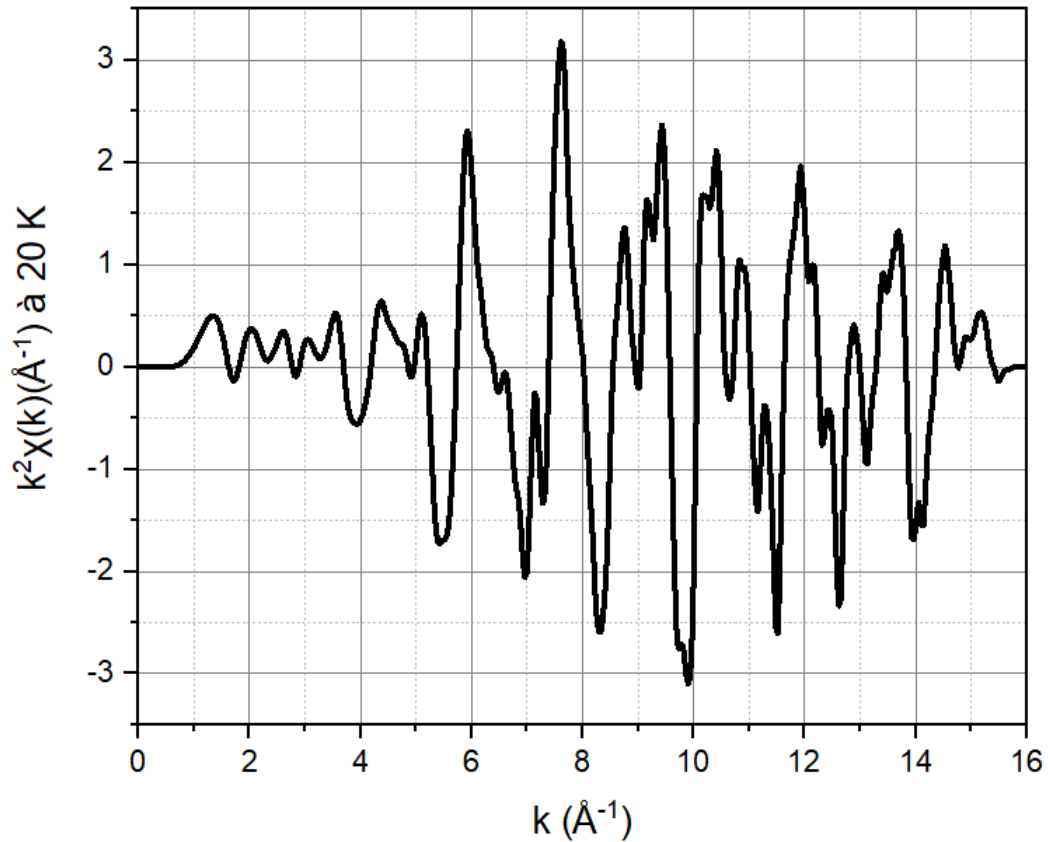


Figure 2.19 – Oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$ obtenues après normalisation et passage dans l'espace des vecteurs d'onde, au seuil K de Se dans ZnSe à 20° K en fonction du module du vecteur d'onde du photoélectron.

des valeurs de k supérieures à environ 16\AA^{-1} (Figure 2.19). La pondération d'ordre n consiste à multiplier $\chi(k)$ par une puissance de k pour avoir $k^n\chi(k)$ afin de compenser l'amplitude du signal EXAFS aux hautes valeurs de k . n est un entier naturel qui dépend du numéro atomique Z de l'atome rétrodiffuseur. Les valeurs de n proposées par Teo et Joy [34] et les numéros atomiques correspondants sont :

- $n = 1$ pour des atomes rétrodiffuseurs avec $57 \leq Z \leq 86$.
- $n = 2$ pour des atomes rétrodiffuseurs avec $36 \leq Z \leq 57$.
- $n = 3$ pour des atomes rétrodiffuseurs avec $Z \leq 36$.

Après ces étapes, la suite de l'analyse repose sur l'isolation des couches de coordination afin de les étudier de façon spécifique.

2.7.2.5 Transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS

La technique EXAFS s'applique généralement aux systèmes composés d'un atome absorbeur et des atomes diffuseurs. La contribution de plusieurs couches de coordination se matérialise par la structure fine oscillant à des fréquences variées. La transformée de Fourier permet de transformer la fonction EXAFS $k^n \chi(k)$ ($n = 1, 2, 3$) dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} en une fonction radiale $F(r)$ dans l'espace des distances r . Le signal EXAFS présente des irrégularités de périodicité aux extrêmités d'origines diverses dans les régions de faibles et hautes fréquences qui doivent être supprimées. Puisque la TF s'applique à une fonction périodique, on utilise une fonction d'apodisation $W(k)$ ou fonction fenêtre (Figure 2.20 a). Celle-ci est une fonction appliquée dans la région à transformer (domaine d'intervalle) délimitée par k_{min} et k_{max} et vérifiant les conditions suivantes :

- elle est nulle à l'extérieur de la région sélectionnée ;
 - elle est conservative ($\int W(k)dk = 1$) et linéaire à l'intérieur du domaine de fréquence choisi.
- Sur la Figure 2.20 a, sont présentées les différentes fonctions fenêtres (fenêtre de Hanning et de Gauss) généralement utilisées dans les analyses de données en EXAFS. La Figure 2.20 b montre que l'utilisation de la fonction fenêtre conduit à la réduction des effets de bords dans la fonction EXAFS. Sur cette figure, on constate que les oscillations EXAFS tendent à s'annuler aux faibles et fortes valeurs du vecteur d'onde \vec{k} ou d'énergie. La limite inférieure k_{min} est le plus souvent fixée par le début de la zone EXAFS. Celle supérieure k_{max} est déterminée à la valeur d'énergie où le bruit commence à dominer le spectre. Il existe dans la littérature plusieurs types de fonctions fenêtre [39 ; 85 ; 34]. On peut citer les fonctions fenêtre carrée, de Hanning, Gaussienne, etc. La fonction fenêtre de Hanning est une fonction symétrique définie par :

$$W(k) = \begin{cases} 0, & \text{pour } k \leq k_{min} \\ \sin^2\left(\left(\frac{\pi}{2}\right)\left(\frac{k - k_{min}}{k_1 - k_{min}}\right)\right), & \text{pour } k_{min} < k < k_1 \\ \cos^2\left(\left(\frac{\pi}{2}\right)\left(\frac{k - k_2}{k_{max} - k_2}\right)\right), & \text{pour } k_2 < k < k_{max} \\ 0, & \text{pour } k \geq k_{max} \end{cases} \quad (2.27)$$

avec $k_{min} < k_1 < k_2 < k_{max}$ et $k_1 - k_{min} = k_{max} - k_2$. Cette fonction est très souvent utilisée dans les analyses EXAFS. L'apodisation permet d'obtenir une nouvelle fonction EXAFS ($\chi_0(k)$)

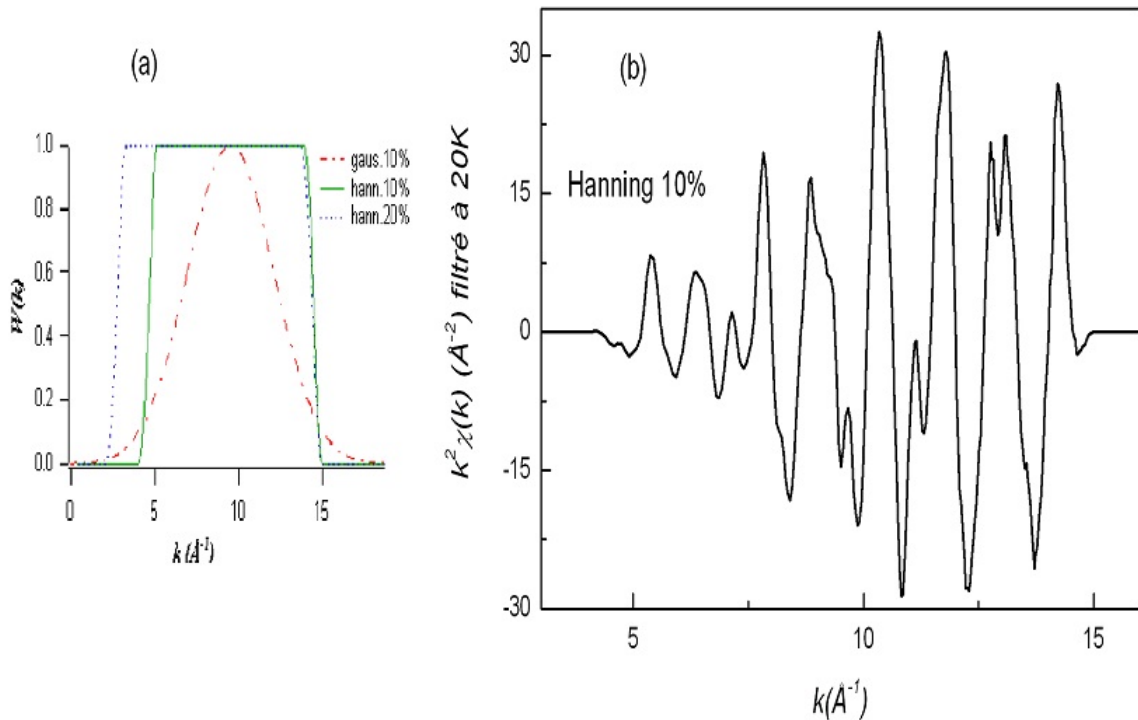


Figure 2.20 – (a) Différentes fonctions fenêtres $W(k)$ et (b) Oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$ après l'application de la fonction fenêtre de Hanning à 10%, au seuil K du Se dans ZnSe à 20 K, en fonction du module du vecteur d'onde k du photoélectron.

(Figure 2.20 b) périodique dans le domaine choisi, donnée par :

$$\chi'(k) = W(k)k^n\chi(k). \quad (2.28)$$

C'est cette fonction qui est par la suite utilisée pour effectuer la TF des oscillations EXAFS et obtenir la fonction $F(r)$. $F(r)$ est une fonction complexe donnée par l'équation suivante :

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi'(k) e^{2jkr} dk. \quad (2.29)$$

Le carré de son module est :

$$|F(r)|^2 = |\text{Re}(F(r))|^2 + |\text{Im}(F(r))|^2. \quad (2.30)$$

Le module de la TF contient des informations sur l'amplitude et la phase de la fonction EXAFS permettant l'extraction des paramètres importants. La Figure 2.21 présente le module de la TF

et les oscillations EXAFS après la transformée de Fourier inverse obtenus au seuil K du Se dans ZnSe à la température 20 K. Les fonctions d'amplitude et de phase des oscillations EXAFS y sont aussi présentés. La fonction de distribution obtenue à partir du module $|F(r)|$ dans l'espace radial R exhibe des pics caractéristiques (Figure 2.21a).

2.7.2.6 Filtrage de Fourier (FF) du signal EXAFS de l'échantillon du ZnSe à 20 K

Le filtrage de Fourier (FF) ou encore Transformée de Fourier inverse, est la transformée de Fourier des données $k^n \chi(k)$ dans l'espace des distances r dans un intervalle précis. Une fonction fenêtre est utilisée à cet effet. Cette méthode consiste à isoler une couche de coordination et à appliquer la Transformée de Fourier de la fonction $F(r)$ considérée en un signal EXAFS ($\chi_B(k)$) dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} . On a :

$$\chi_B(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r_{min}^{r_{max}}} F(r) e^{2jkr} dr. \quad (2.31)$$

Cette technique permet d'étudier séparément chaque couche individuelle. La fonction fenêtre utilisée $W'(r)$ dépend cette fois de r . Par ailleurs, on peut rencontrer des problèmes lors du FF du fait de la sensibilité dans le choix des bornes [85]. De ce fait, un choix mal opéré induit des erreurs dans la phase et l'amplitude. Ce qui peut aboutir à une imprécision dans la détermination des paramètres EXAFS à l'instar du nombre d'atomes voisins N ou du facteur de Debye-Waller σ . S'il y a recouvrement de plusieurs pics (deux au moins), le choix des bornes devient difficile et peut conduire à des distortions significatives aux limites des spectres pouvant affecter des analyses ultérieures. Dans ce cas, pour éviter les imperfections dans le spectre, la procédure de Filtrage de Fourier simultanée de l'ensemble de ces pics est la plus appropriée. Pour les analyses subséquentes, l'intervalle de k compris entre 3\AA^{-1} et 13\AA^{-1} est le plus utilisé [37]. Dans ce travail, nous avons utilisé pour la transformée de Fourier, l'intervalle de vecteur d'onde $[2.5 - 5]\text{\AA}^{-1}$ et de distance interatomique $[0 - 5.5]\text{\AA}$ (Figure 2.21 b). La première couche de coordination a été sélectionné dans l'intervalle radiale $[1.8 - 2.5]\text{\AA}$ (Figure 2.21 a) avec une fonction fenêtre de hanning à 10%. Le signal filtré de la 1^{ère} couche de coordination est présenté à la figure 2.21

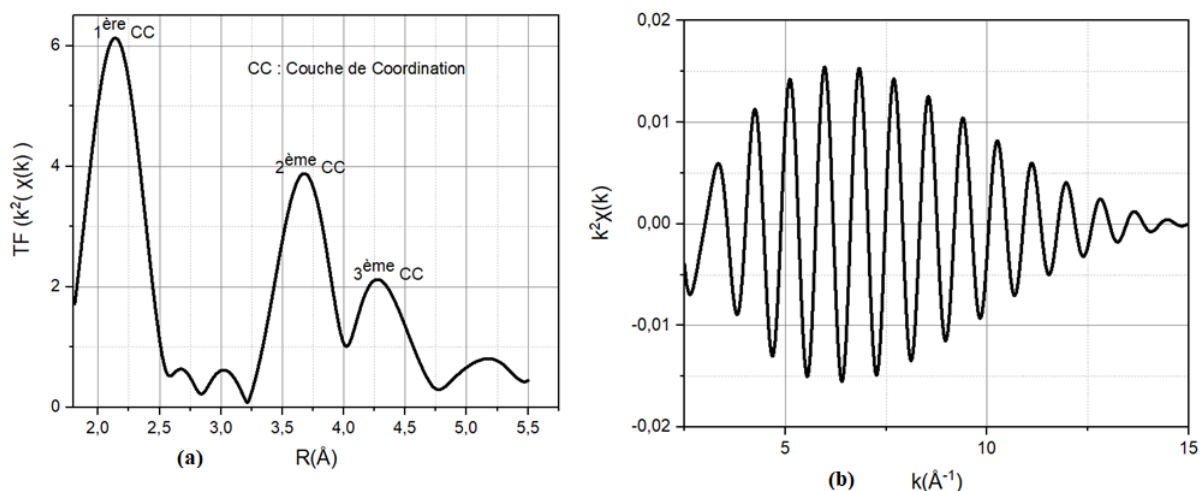


Figure 2.21 – (a) Module de la TF de $k^2\chi(k)$, en fonction de la distance interatomique; (b) Filtrage de Fourier (FF) de la première couche de coordination de Se dans ZnSe à 20 K par une fonction fenêtre de Hanning à 10%

b. Les oscillations EXAFS obtenues après filtrage de Fourier (Figure 2.21 b) sont régulières et périodiques de pulsation spatiale $2r$ dans la région des vecteurs d'onde k sélectionnés. Aussi, on constate que l'amplitude des oscillations décroît dans les zones de faibles et fortes valeurs de k . Ce qui confirme le comportement de la fonction d'amplitude précédemment décrit.

2.7.3 Analyse d'amplitudes et de phases par la méthode des cumulants

La transformée de Fourier de la fonction EXAFS est une fonction complexe. Elle comprend une partie réelle et une partie imaginaire qui permettent de séparer l'amplitude et la phase EXAFS. Ce qui permet d'obtenir directement à partir de l'amplitude et de la phase les informations physiques sur la structure du matériau à étudier. Pour obtenir des résultats plus fiables, on utilise des composés de mêmes propriétés chimiques et on applique l'hypothèse de transférabilité chimique avec un composé modèle. La présence de l'asymétrie étant très remarquable pour des systèmes atomiques fortement désordonnés, le potentiel d'interaction ne peut plus être étudié dans l'approximation harmonique. Dans ce cas, la fonction EXAFS qui dépend des cumulants peut aussi être décomposée en amplitude et en phase. Pour aborder cette étude, les méthodes du rapport d'amplitudes et de la différence de phases généralement utilisées pour des systèmes à grand désordre sont exploitées. Pour cela, on considère un échantillon à étudier (s) et un échantillon

modèle ou de référence (m) d'amplitudes et de phases, respectives, (A_{is}, Φ_{ijs}) et (A_{im}, Φ_{ijm}) . Le composé à 20 K est pris comme celui de référence en supposant qu'il est parfaitement isotrope. Le logarithme du rapport des amplitudes donne l'équation suivante [38] :

$$\ln\left(\frac{A_{is}(k)}{A_{im}(k)}\right) = \ln\left(\frac{N_{is}S_{0s}^2F_{is}(k)}{N_{im}S_{0m}^2F_{im}(k)}\right) + \Delta C_0 - 2k^2\Delta C_2 + \frac{2}{3}k^4\Delta C_4, \quad (2.32)$$

où $\Delta C_j = C_{js} - C_{jm}$ avec $j = 0, 2, 4$. L'hypothèse de transférabilité de S_0 et $F_i(k)$ permet d'écrire cette relation comme suit :

$$\ln\left(\frac{A_{is}(k)}{A_{im}(k)}\right) = \ln\left(\frac{N_{is}}{N_{im}}\right) + \Delta C_0 - 2k^2\Delta C_2 + \frac{2}{3}k^4\Delta C_4. \quad (2.33)$$

ΔC_0 peut être évalué si le libre parcours moyen Λ du photoélectron et les distances interatomiques moyennes de ces deux échantillons sont connus. Cette quantité est décrite par l'équation suivante :

$$\Delta C_0 = -\frac{2}{\Lambda} - 2\ln\left(\frac{C_{1s}}{C_{1m}}\right). \quad (2.34)$$

La représentation graphique de la partie linéaire de l'équation (2.33) admet une pente de $-2\Delta C_2$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln\left(\frac{N_{is}}{N_{im}}\right)$. On peut en déduire les paramètres structuraux du matériau à étudier à partir de ceux connus de l'échantillon modèle. S'agissant des cumulants impairs, la différence de phase est donnée par :

$$\Delta\Phi_{ij}(k) = \Delta\Phi_{ijs}(k) - \Delta\Phi_{ijm}(k) = 2k\Delta C_1 - \frac{4}{3}k^3\Delta C_3 + (\phi_{ijs}(k) - \phi_{ijm}(k)). \quad (2.35)$$

Dans l'hypothèse de transférabilité, on suppose que les énergies seuils de l'échantillon à étudier (du même matériau porté à la température supérieure) et de référence sont identiques. Alors, la différence entre les déphasages correspondant est nulle ($(\phi_{ijs}(k) - \phi_{ijm}(k)) = 0$). En divisant la relation de différence de phases par k , on obtient la formule :

$$\frac{\Delta\Phi_{ij}(k)}{k} = 2\Delta C_1 - \frac{4}{3}k^2\Delta C_3. \quad (2.36)$$

La représentation graphique de $\frac{\Delta\Phi_{ij}(k)}{k}$ en fonction de k^2 comporte une partie linéaire de pente $-\frac{4}{3}\Delta C_3$ et d'ordonnée à l'origine $2\Delta C_1$. La distance interatomique de l'échantillon inconnu peut

être évaluée par le cumulants C_{1s} connaissant celle de l'échantillon de référence. A cause de l'existence du potentiel d'interaction anharmonique provoquant une déviation par rapport à la linéarité, la courbe de la fonction $\frac{\Delta\Phi_{ij}(k)}{k} = f(k^2)$ n'est pas toujours linéaire en pratique. Il est à noter que si l'hypothèse de transférabilité ne peut être utilisée, les méthodes de rapport d'amplitudes et de différence de phases ne sont plus applicables du fait de la complexité des équations y afférentes. Dans le cas des systèmes faiblement désordonnés, les méthodes du rapport d'amplitudes et de différence de phases sont utilisées avec les formules EXAFS appropriées (c'est-à-dire ne dépendant pas des cumulants). Chaque couche de coordination peut être également étudiée séparément afin de caractériser un composé donné. L'analyse EXAFS permet de déduire les paramètres physiques nécessaires pour la caractérisation du système à étudier. Ces paramètres sont :

- la distance interatomique ;
- le facteur de Debye-Waller ;
- le nombre de coordinence ;
- le degré du désordre dans le système ;
- les constantes vibrationnelles, etc.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les dispositifs de production des rayons X, les méthodes d'acquisition des données expérimentales en diffraction et en EXAFS. Les techniques d'analyse de données expérimentales de diffraction et de l'EXAFS dans les logiciels FULLPROF-Suite, Athena, Artemis et Extra ont été présentées. Pour le calcul des structures électroniques des composés ZnSe et ZnS, nous avons présenté la DFT implémentée dans le code Quantum Espresso (QE). C'est une suite intégrée de codes informatiques open source pour la théorie de la densité fonctionnelle, ondes planes, et pseudos potentiels. Les éléments constitutifs du dispositif expérimental de réalisation d'une expérience EXAFS ont été décrits, il s'agit de monochromateur, système optique, détecteur et échantillons. Les étapes de préparation des échantillons ont également été présentées. Il s'agit de la normalisation du spectre d'absorption, de l'extraction

des oscillations EXAFS et de la transformée de Fourier par le logiciel EXTRA. La méthode des cumulants d'ordre n basée sur le rapport d'amplitudes et la différence de phases a été présentée.

Chapitre 3 Résultats et discussion

3.1 Introduction

Les composés de type II-VI, tels que le ZnSe et le ZnS, sont des semi-conducteurs qui suscitent un grand intérêt dans divers domaines technologiques en raison de leurs propriétés uniques. Ces matériaux sont largement utilisés pour la fabrication des dispositifs tels que les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les capteurs optiques et les dispositifs électroniques. Ces applications suscitent un grand intérêt pour la compréhension par exemple des propriétés électroniques et thermiques.

Dans ce chapitre, les résultats des études sur les propriétés électroniques et thermiques composés ZnSe et ZnS de type zincblende, sont présentés et discutés. Les résultats sont divisés en trois parties distinctes, fournissant ainsi une vue approfondie de chaque aspect étudié.

Ce chapitre est organisé en trois grandes parties. La première est consacrée aux calculs *ab-initio* obtenus à l'aide du code Quantum Espresso. Ces calculs sont basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet d'obtenir des informations précieuses sur la structure électronique des composés. Les courbes de la structure électronique, telles que les bandes d'énergie et les bandes interdites, sont analysées pour comprendre la distribution des niveaux d'énergie et les propriétés de bande des matériaux étudiés. De plus, la densité d'états électroniques (DOS) et la projection des DOS (PDOS) sur les orbitales atomiques sont calculées, ce qui permet d'identifier les contributions spécifiques des différents atomes à la structure électronique globale.

La deuxième partie concerne l'analyse structurale des composés ZnSe et ZnS. La technique de diffraction des rayons X est utilisée pour obtenir des données expérimentales sur la structure

cristalline de ces matériaux. En utilisant la méthode d'affinement électronique de Rietveld et le logiciel FULLPROF-Suite, les données expérimentales sont raffinées pour obtenir des informations précises sur les paramètres structuraux tels que les distances interatomiques, les angles de liaison et les paramètres d'occupation atomique. Cette analyse structurale approfondie permet de caractériser de manière détaillée la structure cristalline des composés étudiés.

La troisième partie présente les résultats EXAFS sur les effets de la température et des vibrations thermiques des composés ZnSe et ZnS. Les données EXAFS sont enregistrées sur une plage de températures allant de 20 K à 300 K. Les cumulants, obtenus à partir des méthodes de rapport d'amplitudes et de différence de phases, sont étudiés pour évaluer le degré de désordre existant dans ces matériaux. Cette analyse permet de mieux comprendre les variations des propriétés électroniques et structurales des composés en fonction des conditions thermiques.

3.2 Propriétés électroniques par calcul ab-initio

L'étude des propriétés électroniques des composés ZnSe et ZnS a été réalisée en utilisant des calculs ab initio basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour ce faire, nous avons utilisé le code Quantum Espresso. La méthode DFT est largement reconnue et utilisée pour étudier les propriétés électroniques des matériaux en raison de son approche précise et efficace pour résoudre les équations de Schrödinger électroniques [87- 90]. Les calculs ab initio basés sur la DFT permettent d'obtenir des informations détaillées sur les niveaux d'énergie électroniques, les structures de bande et les densités d'états électroniques des composés ZnSe et ZnS.

Grâce à ces calculs, nous avons pu obtenir les courbes de la structure de bande électronique, la densité d'états électroniques (DOS) ainsi que la projection des DOS (PDOS) sur les orbitales atomiques des composés ZnSe et ZnS. Ces calculs reposent sur la méthode "Projector Augmented-Wave" (PAW) dans l'approximation du GGA, en utilisant le pseudopotentiel PBE sol (PBE révisé). Les résultats obtenus nous ont permis d'acquérir une compréhension approfondie du comportement des électrons dans ces matériaux.

3.2.1 Structure de bande

La structure de bande est déterminée à l'aide de calculs ab initio basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle représente la relation entre l'énergie et le vecteur d'onde des électrons dans le matériau, permettant ainsi d'identifier les niveaux d'énergie permis et interdits, ainsi que les propriétés de dispersion des électrons. Dans le cas des composés ZnSe et ZnS, les calculs de structure de bande révèlent des caractéristiques intéressantes. Les deux matériaux présentent une bande interdite directe [88 ; 90], indiquant que les transitions électroniques entre les niveaux d'énergie se produisent sans changement de vecteur d'onde. Cette particularité a des implications importantes pour leurs propriétés optiques, car les transitions électroniques directes sont plus probables et donc plus susceptibles de générer une absorption ou une émission de lumière. Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et, pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin qui est le système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde λ caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) [91]. Les bandes d'énergie se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction. C'est la bande de valence la plus haute, la bande de conduction la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur. Une condition importante pour les applications optoélectroniques des alliages, est la capacité d'avoir indépendamment différents gaps énergétiques afin de réaliser d'autres propriétés souhaitées (propriété optiques, masse effectives...).

Les courbes donnant l'énergie en fonction de k ont été obtenues suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Afin d'améliorer les valeurs des gaps, l'approximation GGA a été également utilisée. Cette approximation sous-estime généralement les gaps d'énergie. En revanche, les écarts des gaps calculés s'expliquent par le fait que la GGA, qui est bien recommandée pour l'étude de l'état fondamental, rend mal compte des états de bord

du gap qui sont des états normalement excités [9]. Par conséquent, elle a certains inconvénients, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille. Mais cette approximation est considérée comme l'une des plus importantes approximations qu'on connaît, elle a l'avantage d'être simple à utiliser et elle nous permet de décrire les propriétés structurales, électroniques, optiques ainsi que la dynamique des matériaux avec une grande efficacité. La plupart des rapports théoriques publiés actuellement utilisent la GGA [92] pour l'étude des propriétés électroniques et les transitions optiques des matériaux, en particulier, quand il s'agit des semi-conducteurs. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de \AA 2%), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waal sont impliquées dans notre système [93,94].

Les structures de bandes électroniques calculées avec la GGA de PBE révisé nommé PBEsol sont illustrées dans les figures 3.3 et 3.4 pour les deux composés ZnSe et ZnS respectivement.

On observe que la répartition des bandes d'énergie (couleur bleue) dépend des différentes direc-

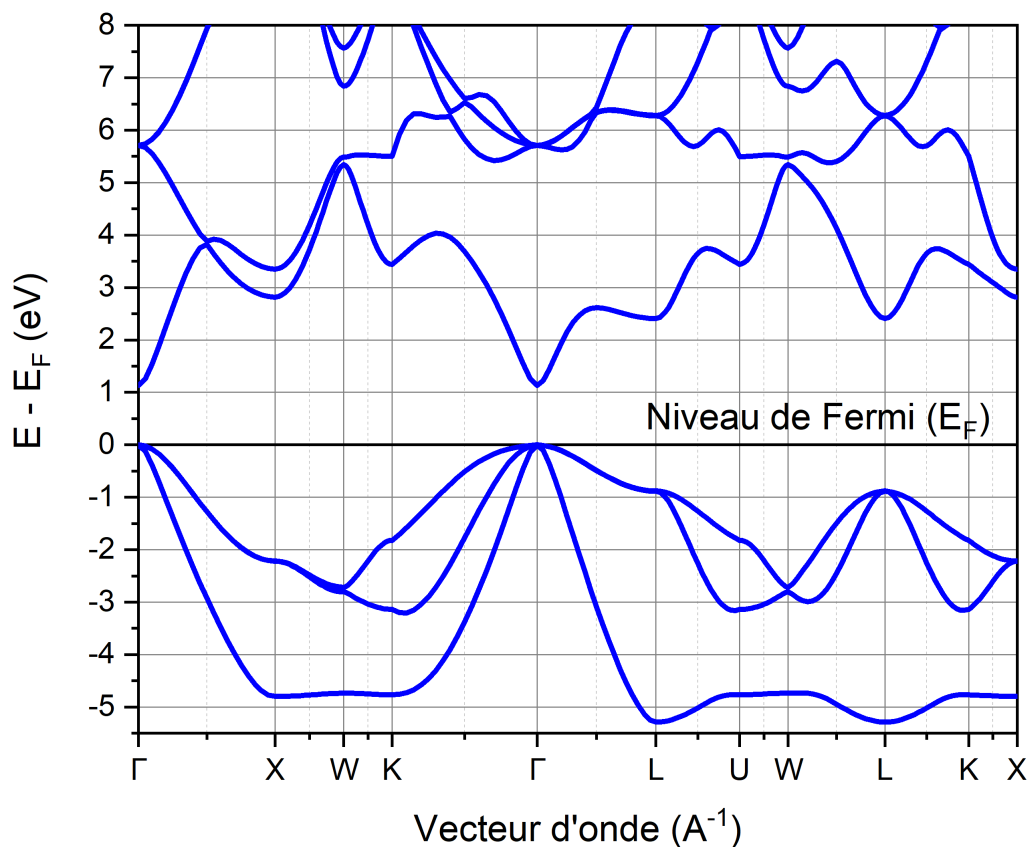


Figure 3.1 – Structures de bandes du ZnSe.

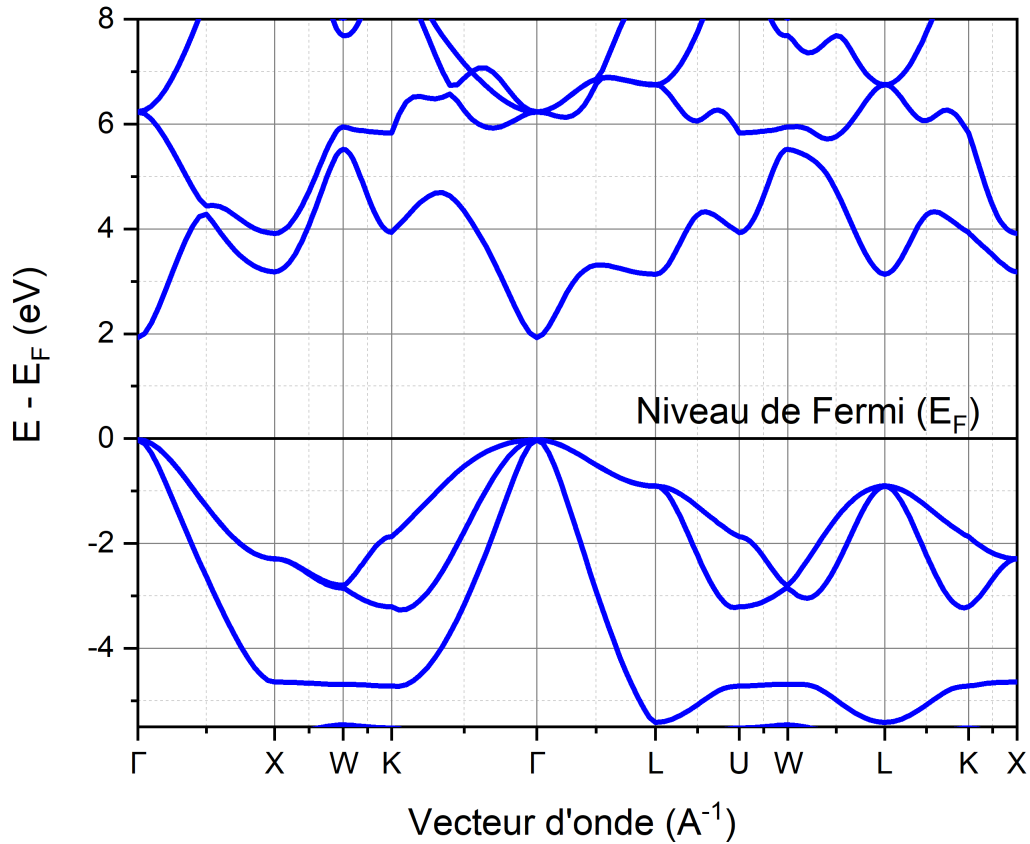


Figure 3.2 – Structures de bandes du ZnS.

tions de hautes symétries (vecteur d'onde) dans la zone de Brillouin. Au point Γ , le minimum de la bande de conduction coïncide avec le maximum de la bande de conduction. C'est le cas également au deuxième point L , à la différence que le *Gap* à ce point est plus élevé par rapport à Γ . Le Tableau 8 nous informe sur les différentes valeurs des "Band Gaps" des composés ZnS et ZnSe et pour d'autres composés de la famille II-VI trouvés par les autres auteurs. Il est bien de dire que la structure de bande produite par ce travail est très proche de celle de la littérature. En effet, nous avons respectivement un décalage de 0.02 eV et 0.02 eV pour le ZnS et ZnSe avec celles tirées des autres auteurs. On observe également que les composés *II – VI* ayant pour cation Zn ont un écart de bande plus élevé que ceux ayant pour cation Cd.

Cet écart peut se justifier dans la mesure où, les deux électrons qui participent aux liaisons covalentes dans les composés II-VI, sont respectivement situés aux orbitales 4d pour le Cd et 4s pour le Zn. 4d étant plus instable que 4s, il s'ensuit que les composés II-VI dont le cation est Cd aura un écart de bande plus petit par rapport à ceux qui ont Zn pour cation du à ces niveaux orbitaux. De plus les orbitales 4d et 4s pour Cd et Zn sont considérées comme la bande de conduction.

3.2. Propriétés électroniques par calcul ab-initio

Tableau 3.1 – Ecart de bande des composés $II - VI$ dans l'alliage de structure Zinc blinde du réseau cubique de symbole de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ au point de haute symétrie Γ de la première zone de Brillouin

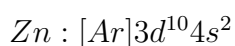
Composé	Gap (eV) (Ce travail)	Gap (eV) (Autre auteur) [95]
ZnSe	1.15	1.17
ZnS	2.00	2.02
CdS	—	1.05
CdSe	—	0.58

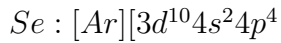
D'où la quantité d'énergie qu'il faut pour la promotion des électrons de la couche de valence vers la couche de conduction dans les composés CdX est très faible par rapport aux composés ZnX. Ce qui justifie ces écarts de bande observés entre les composés CdX et ZnX (X=S et Se). De plus, les électrons se trouvant sur l'orbital 4d sont très peu liés au noyau et peuvent de ce fait participer facilement à la conduction. Il s'en suit donc que le Gap de ZnSe (1.18 eV) est supérieur à celui du CdSe (0.58 eV). Ce constat peut également être accepté pour la différence de Gap entre ZnSe (1.18 eV) et ZnS (2.00 eV), car on note que les orbitales conductrices pour ces composés sont respectivement 4s et 3s. La largeur de la bande interdite est un paramètre clé de la structure de bande. Les calculs montrent que ZnSe a une plus grande bande interdite que ZnS, ce qui indique que ZnSe a une plus grande énergie de gap. Cela suggère que ZnSe est un matériau semi-conducteur avec une meilleure isolation électrique par rapport à ZnS. Il ressort du tableau

Tableau 3.2 – Ecart énergétique (Gap) en fonction des transitions des points de haute symétrie $\Gamma - \Gamma$, $\Gamma - L$ et $L - L$ de la première zone de Brillouin dans les composés ZnSe et ZnS du groupe d'espace $F\bar{4}3m$, ((*) : Autre auteur).

Transition	Gap (eV), ZnSe	Gap (eV), ZnSe (*)	Gap (eV), ZnS	Gap (eV), ZnS (*)
$\Gamma - \Gamma$	1.15	1.17	2.00	2.02
$\Gamma - L$	2.40	—	3.11	—
$L - L$	3.25	—	3.98	—

9 que la transition $\Gamma - \Gamma$ a un écart énergétique plus petit que celles des transitions ($\Gamma - L$) et ($L - L$) au sein de ces deux composés, ce qui justifie que ces composés sont des semiconducteurs à Gap direct. Le Gap de transition $\Gamma - \Gamma$ est plus élevé qu'au sein du ZnS qu'à celui du ZnSe, ce qui peut être dû à la différence d'ionocité de ses deux matériaux, leurs structures électroniques étant :





Les orbitaux 3s et 3p ont un niveau d'énergie plus bas que ceux des orbitaux 4s et 4p. Les liaisons covalentes au sein du ZnSe se trouvent dans la couche 4-4 tandis que celle du ZnS se font entre les couches 3 - 4. Les liaisons entre les couches différentes présentent généralement un caractère prononcé des liaisons ioniques que des liaisons se faisant dans la même couche. C'est le cas du silicium qui présente une liaison fortement covalente dans les mêmes conditions que le système ZnSe. Donc l'écart énergétique observé entre les composés ZnSe (1.18 eV) et ZnS (2.02 eV) est dû aux liaisons covalentes qui s'effectuent dans les couches différentes pour le composé ZnS. Par conséquent, le ZnSe semble être un bon semi-conducteur par rapport au ZnS qui a un fort caractère ionique le rapprochant vers les isolants.

Une étude sur le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau constitue une étape cruciale pour confirmer le comportement d'un matériau en vue de sa classification (conducteur, semiconducteur ou isolant). Les résultats de cette étude doivent confirmer la structure de bande, notamment la distribution des électrons au sein du matériau étudié. Il s'agit de la densité d'état électronique de ce matériau. Comme le montre les Figures 3.5 et 3.6.

Ces figures présentent trois zones du côté de densité d'état (DOS). La première située au dessous du niveau de Fermi correspond à une zone permise de part les pics observés. La deuxième qui est directement au dessus du niveau de Fermi est desserte d'une largeur de 1.15 eV dans la Figure 3.4 a et 2.00 eV dans la Figure 3.4 b. Cette zone constitue inéluctablement une zone interdite car les pics qui matérialisent la présence des charges dans une zone sont inexistantes pour celle-ci. Enfin la zone au-delà des dites largeurs est peuplée et constitue très probablement une zone permise de part les pics observés. On peut donc prédire que dans les composés ZnSe et ZnS, il existe deux zones permises et une zone interdite, ce qui confère à ces composés un caractère semi-conducteur. En examinant la dispersion des bandes d'énergie, on peut observer la courbure des bandes électroniques. Une dispersion élevée indique une mobilité électronique plus élevée, ce qui est bénéfique pour les applications de transport d'électrons. Dans le cas de ZnSe et ZnS, les bandes de conduction présentent une dispersion relativement faible, tandis que les bandes

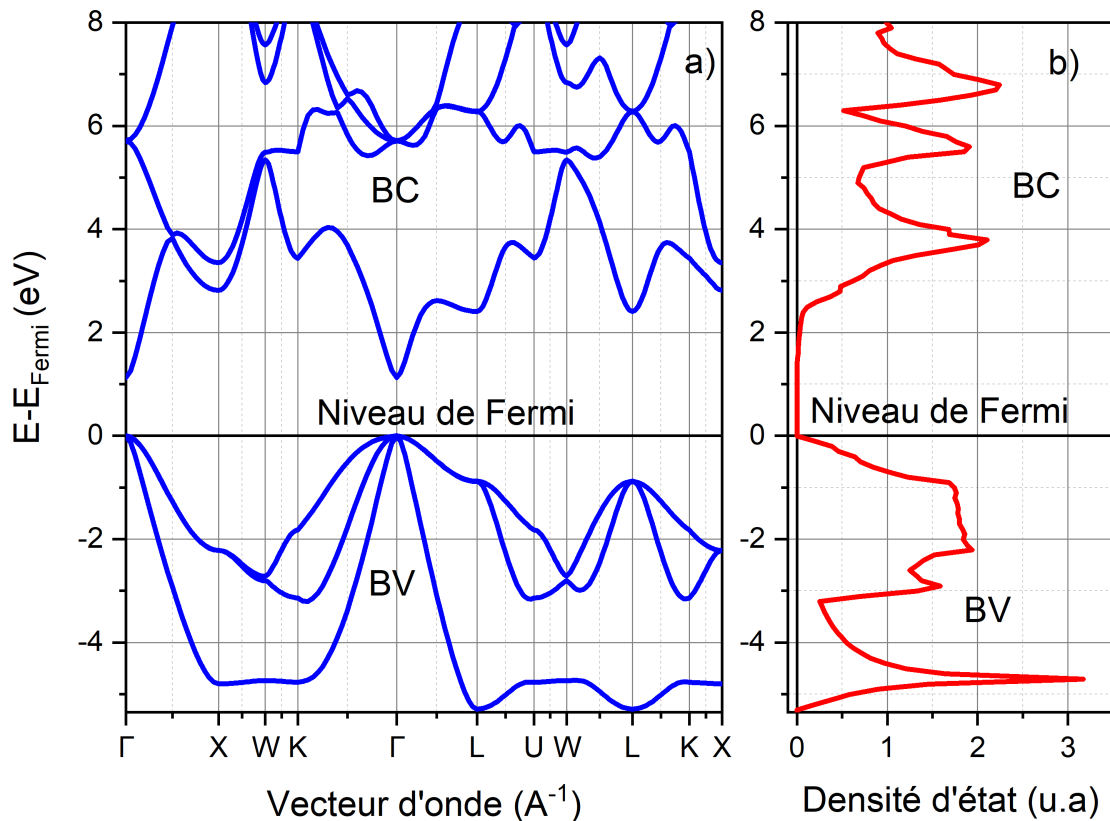


Figure 3.3 – Structures de bandes et densités d'états totales du composé ZnSe

de valence montrent une dispersion plus prononcée. Cela suggère une mobilité électronique plus élevée dans les bandes de valence, ce qui est cohérent avec les propriétés de transport observées dans ces matériaux.

Une étude approfondie est nécessaire pour observer les orbitaux qui abritent ces deux zones permises. Elle s'articule autour du DOS et PDOS.

3.2.2 Densité d'état électronique (DOS)

La densité d'états électroniques (DOS) est une quantité fondamentale pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Elle représente le nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie dans un matériau. En d'autres termes, elle décrit la répartition des niveaux d'énergie électroniques à l'intérieur de la bande d'énergie. La DOS des composés ZnSe et ZnS a été étudiée en utilisant des calculs ab initio basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces calculs fournissent des informations détaillées sur la répartition des niveaux d'énergie électroniques et la densité d'états associée.

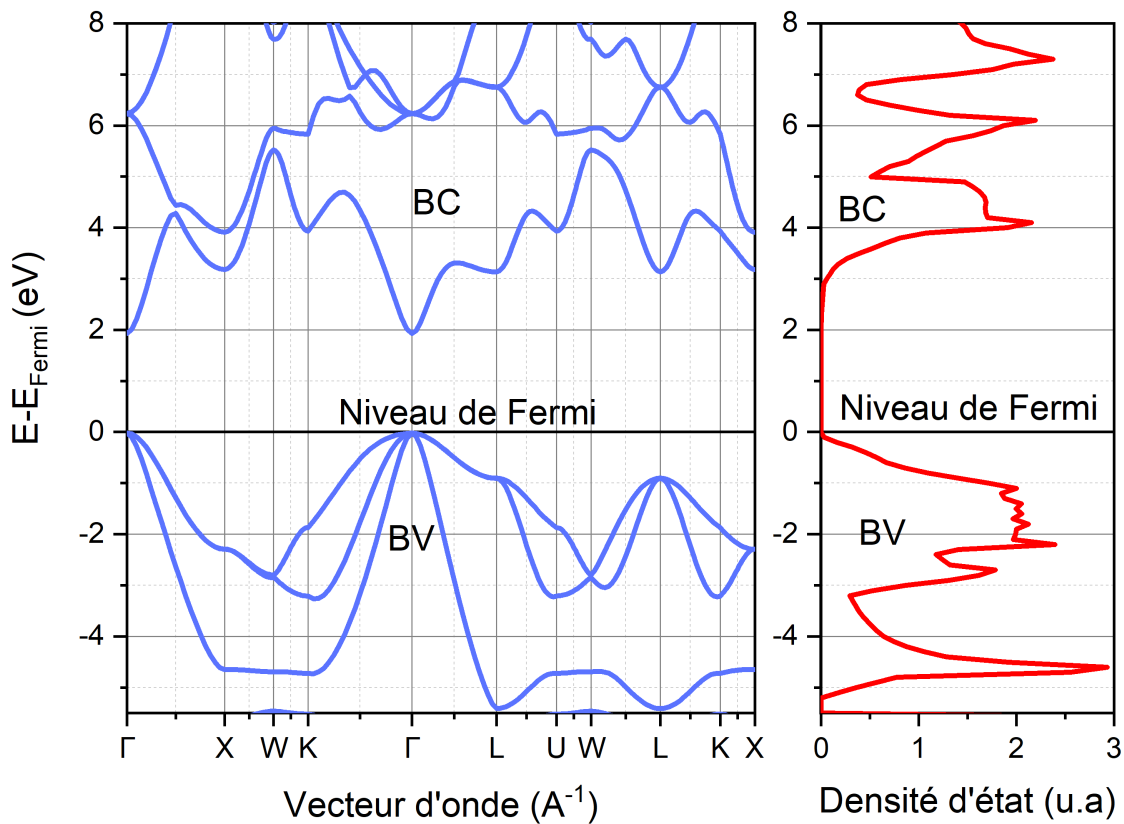


Figure 3.4 – Structures de bandes et densités d'états totales du composé ZnS

La DOS révèle également des caractéristiques importantes telles que la largeur de bande interdite, la présence de bandes partiellement remplies et la répartition des états électroniques dans l'espace des énergies. Par exemple, la DOS peut révéler si la bande interdite est directe ou indirecte. Dans le cas des composés ZnSe et ZnS, la DOS montre que ces matériaux présentent une bande interdite directe, ce qui signifie que la transition électronique entre les niveaux d'énergie se produit sans changement de vecteur d'onde (Figures 3.5 et 3.6).

De plus, la juxtaposition des structures de bande et le DOS représenté dans ces figures montre un parfait accord entre les zones dessertes de la structure et la densité d'état. Ce qui montre que les composés ZnSe et ZnS ont des propriétés semiconducteurs. En effet, on observe que les zones dessertes ayant des largeurs respectives de 1.15 eV et 2.00 eV au dessus du niveau de Fermi, représentent les bande interdites des composés ZnSe et ZnS, les largeurs de ces zones sont en accord avec celles des autres auteurs [95].

Cette caractéristique a des implications importantes pour leurs propriétés optiques, car les transitions électroniques directes sont plus probables et donc plus susceptibles de générer une absorption

ou une émission de lumière. Lorsqu'on examine la DOS, on peut observer plusieurs caractéristiques importantes. Tout d'abord, la position et l'intensité des pics dans la DOS fournissent des informations sur les niveaux d'énergie électroniques spécifiques. Ces pics peuvent correspondre à des bandes d'énergie partiellement remplies ou à des niveaux d'énergie localisés. Les diagrammes issus de ces calculs de densité d'états (DOS) donnent les images qualitatives rapides des structures électroniques des matériaux et peuvent parfois être directement liés aux résultats spectroscopiques expérimentaux. Les figures (3.7 a et 3.7 b) présentent respectivement les densités d'états totales et projetées des composés ZnSe et ZnS obtenues dans le volume d'équilibre de la phase cfc. On

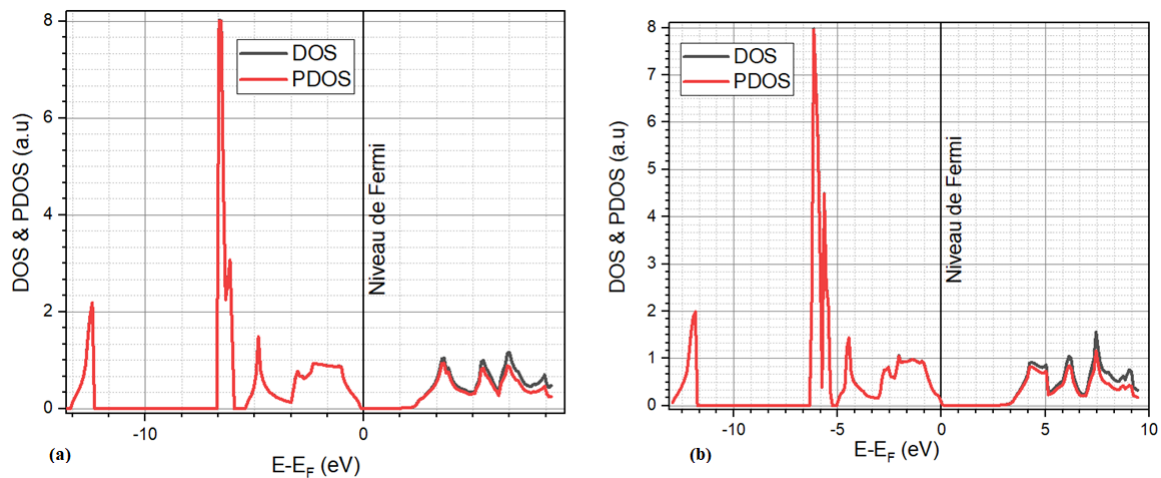


Figure 3.5 – Densité d'états (DOS) et de Densité Partielle d'états (PDOS) des composés (a) ZnSe et (b) ZnS.

observe que le PDOS qui est identique au DOS en dessous du niveau de Fermi est très proche du DOS au dessus du niveau de Fermi notamment dans la bande d'énergie de 5 à 9 eV. Ce DOS a été projeté (PDOS) sur les orbitales atomiques (s, p et d) afin d'investiguer sur leur contribution dans la structure de bande électronique des composés ZnSe et ZnS.

3.2.3 DOS Projétée (PDOS)

La PDOS permet de décomposer la densité d'états totale en fonction des contributions spécifiques des différents atomes et des orbitales électroniques. Dans le cas des composés ZnSe et ZnS, cette analyse a permis d'identifier les contributions des atomes de zinc (Zn), de sélénium (Se) et de soufre (S) ainsi que celles des orbitales s, p et d. Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetées sur des orbitales atomiques (s, p, d, f) de chaque

composé.

- Pour le composé ZnSe, on observe un pic situé dans l'intervalle $[2.5 \text{ eV}, 6.5 \text{ eV}]$ au-dessus du niveau de Fermi dans la Figure 3.7 dû à la projection du DOS sur l'orbital s du Zn. Ce pic est supérieur à celui de la projection sur l'orbital s du Se dans le même intervalle. Il en est de même dans l'intervalle $[-7 \text{ eV}, 0 \text{ eV}]$ en dessous du niveau de Fermi où la contribution de l'orbital s du Zn est plus significative par rapport à celle du Se. En revanche, dans l'intervalle $[-12,5 \text{ eV}, -13,5 \text{ eV}]$ en dessous du niveau de Fermi, le pic dû à la projection du DOS sur l'orbital s de Se est supérieur à celui de s du Zn. D'après la statistique de Fermi, les niveaux

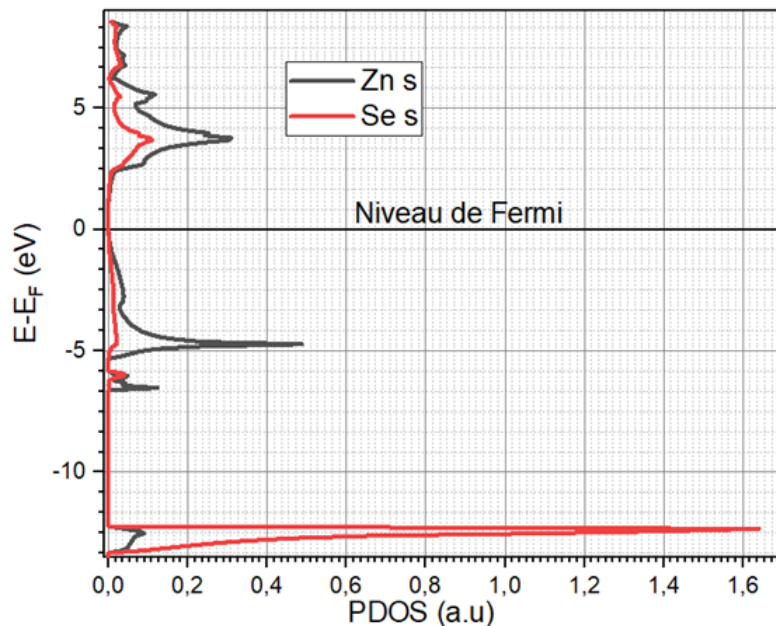


Figure 3.6 – Contribution de l'orbital s dans la distribution des négations dans le ZnSe

d'énergie situés au-dessus du niveau de Fermi est considéré comme la bande de conduction tandis que celles situées en dessous du niveau de Fermi constituent la bande de valence. Sur la Figure 3.8 la projection du DOS sur l'orbital p du Zn donne le premier pic situé dans l'intervalle $[2.5 \text{ eV}, 9.2 \text{ eV}]$ de largeur 7 eV dans la bande de conduction. Ce pic est supérieur à celui de la projection du DOS sur l'orbital p de Se dans le même intervalle. On remarque de même que le troisième pic situé dans l'intervalle $[-12.5 \text{ eV}, -13.5 \text{ eV}]$ de largeur 1 eV dans la bande de valence, est dominé par les électrons de Zn de l'orbital p . En revanche, dans la bande de valence, le deuxième pic situé dans l'intervalle $[0 \text{ eV}, -7 \text{ eV}]$ de largeur 7 eV est dominé essentiellement par les électrons de S de l'orbital p .

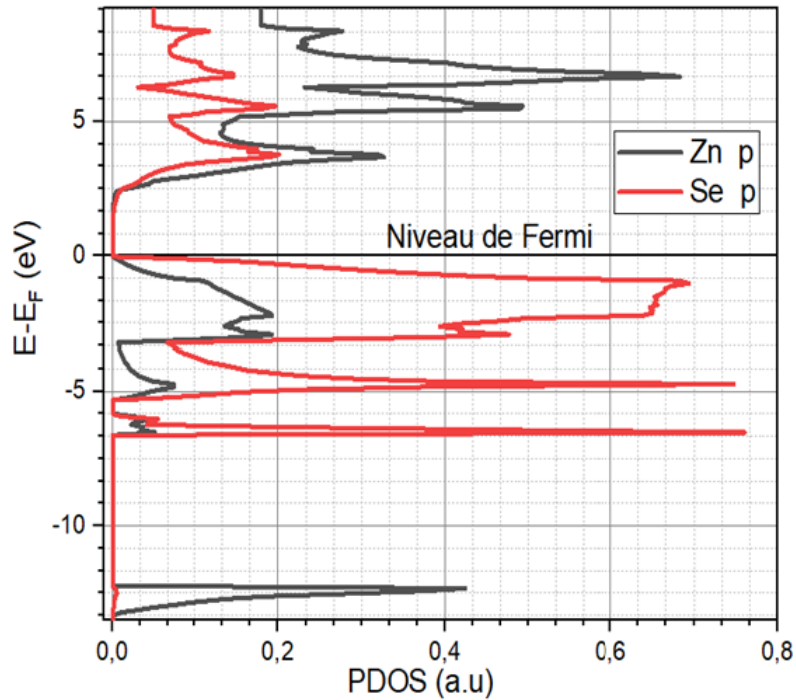


Figure 3.7 – Contribution de l'orbital p dans la distribution des négations dans le ZnSe.

Sur la Figure 3.9, la projection du DOS sur les orbitaux d du Zn et S est quasi-dominé par les électrons de Zn dans la bande de valence. Cette domination est très significative dans l'intervalle $[-10 \text{ eV}; -7.5 \text{ eV}]$ de largeur 2.5 eV.

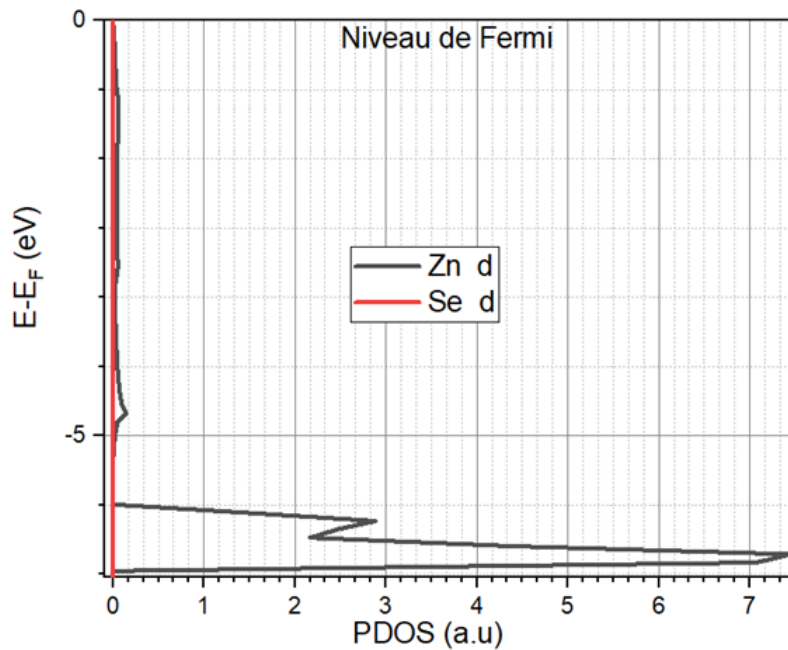


Figure 3.8 – Contribution de l'orbital d dans la distribution des négations dans le ZnSe..

— Pour le composé ZnS on observe sur la Figure 3.10 que, la projection du DOS dans les orbitaux

s du ZnS dans les bandes de valence et de conduction est essentiellement dominée par les électrons du Zn de l'orbital s dans les bandes de valence et de conduction. En revanche, sur la

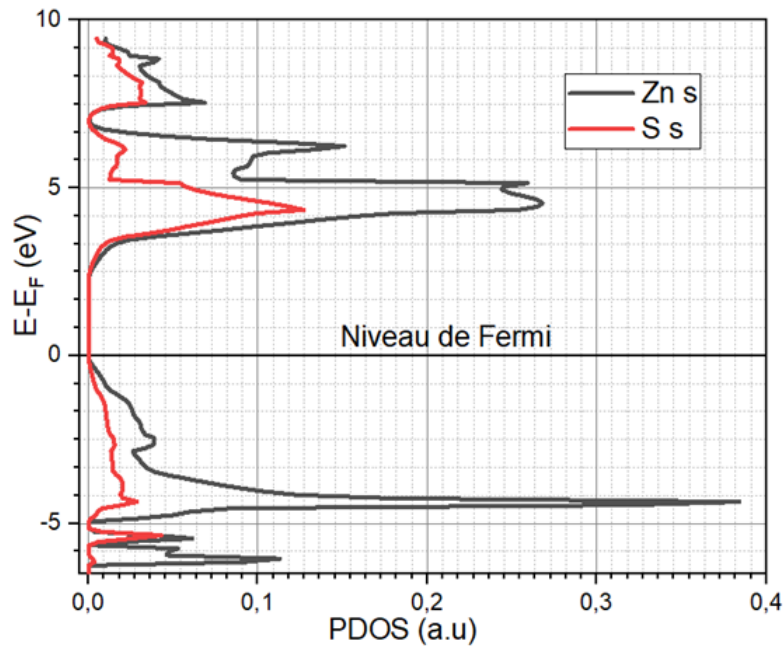


Figure 3.9 – Contribution de l'orbital s dans la distribution des négations dans le ZnS.

Figure 3.11, la projection du DOS dans la bande de conduction est dominée par les électrons du Zn de l'orbital p et dans la bande de valence par les électrons de S de l'orbital p . Sur la Figure 3.12, la projection du DOS sur les orbitaux d du ZnS est dominé par les électrons du Zn. La courbe de la projection du DOS sur l'orbital d de S n'existe pas, ce qui est en harmonie avec son état d'hybridation $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Sur ces Figures (3.7, 3.8...3.12), le niveau de Fermi est le centre des niveaux d'énergies. Ce qui indique un transfert des anions (Se^{-2} ou S^{-2}) vers les cations Zn^{+2} . Ce transfert montre que les couches des éléments chimiques Se et S constituent les couches de valences, car les contributions de leurs électrons sont prépondérantes en dessous du niveau de Fermi, tandis que la couche de Zn est la couche de conduction. De plus, les états d'hybridation des systèmes ZnSe et ZnS à l'état non excité et excité sont présentés sur les figures respectives Figure 3.13 et Figure 3.14.

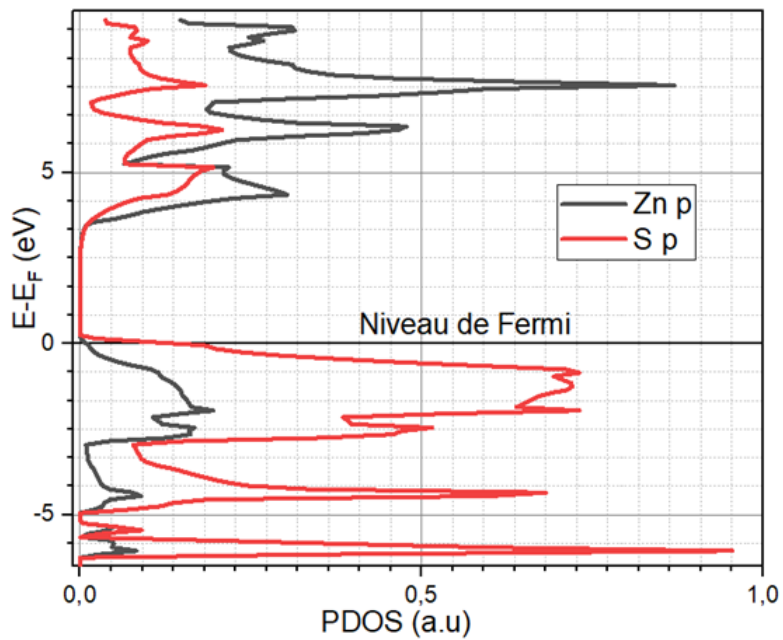


Figure 3.10 – Contribution de l'orbital p dans la distribution des négations dans le ZnS.

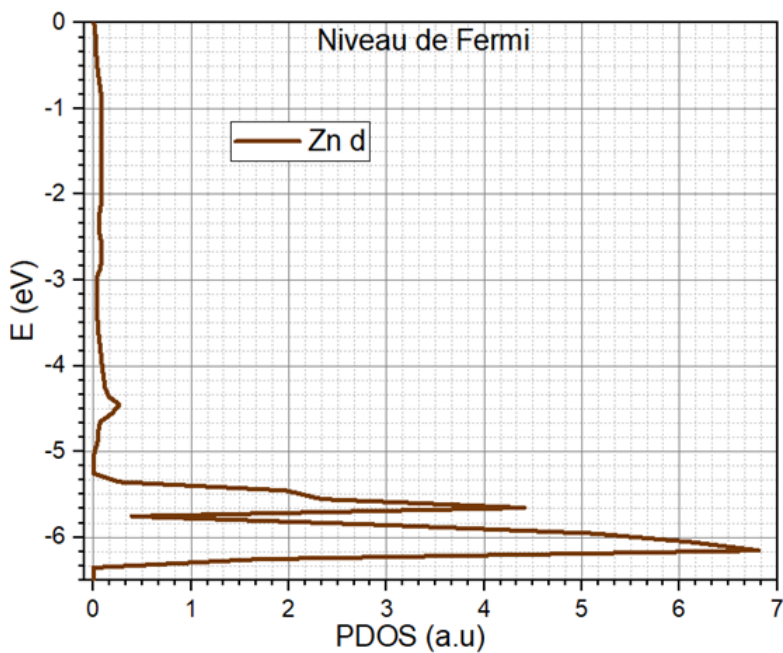


Figure 3.11 – Contribution de l'orbital d dans la distribution des négations dans le ZnS.

Ces figures montrent que les électrons occupent toujours les cases quantiques $4s^2$ et $4p^4$ pour le sélénium (Se) et $3s^2$ et $3p^4$ pour les soufre (S). De ce fait, leur dernière couche électronique constitue la bande de valence dans les composés II-VI. Car d'après la statistique de Fermi-Dirac, ces bandes doivent être vide à $T = 0^\circ$ (état non excité), or il y'a toujours les électrons à cet état. En revanche, la dernière couche de la structure électronique du Zinc (Zn) présente deux cases quantiques vide : $4s^1$ et $4p^1$ dans les composés ZnSe et ZnS. Ce qui fait de la couche

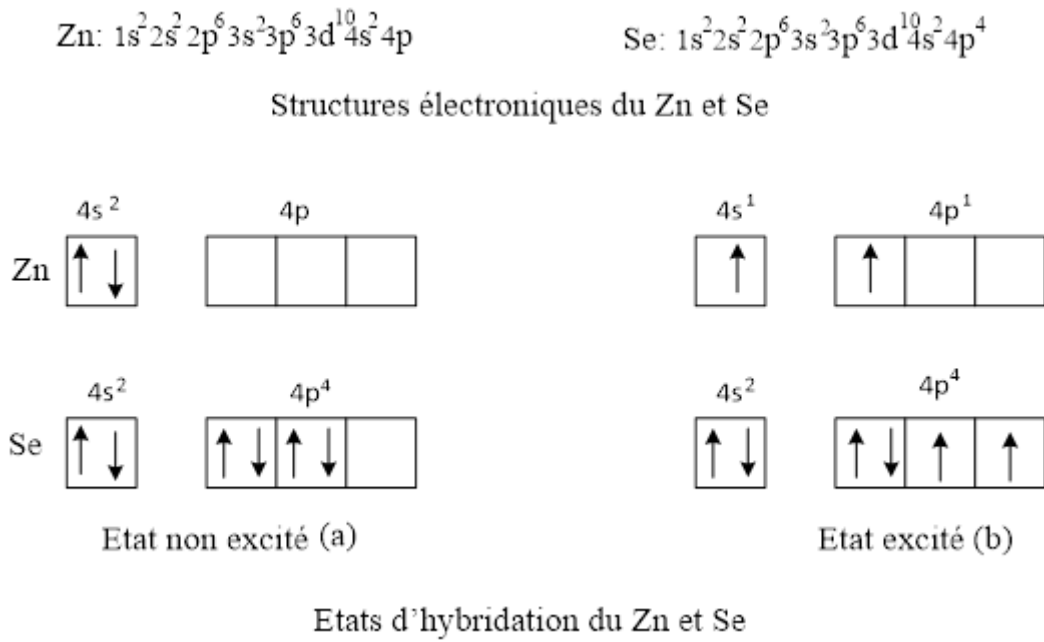


Figure 3.12 – Structures électroniques et états d'hybridations du ZnSe.

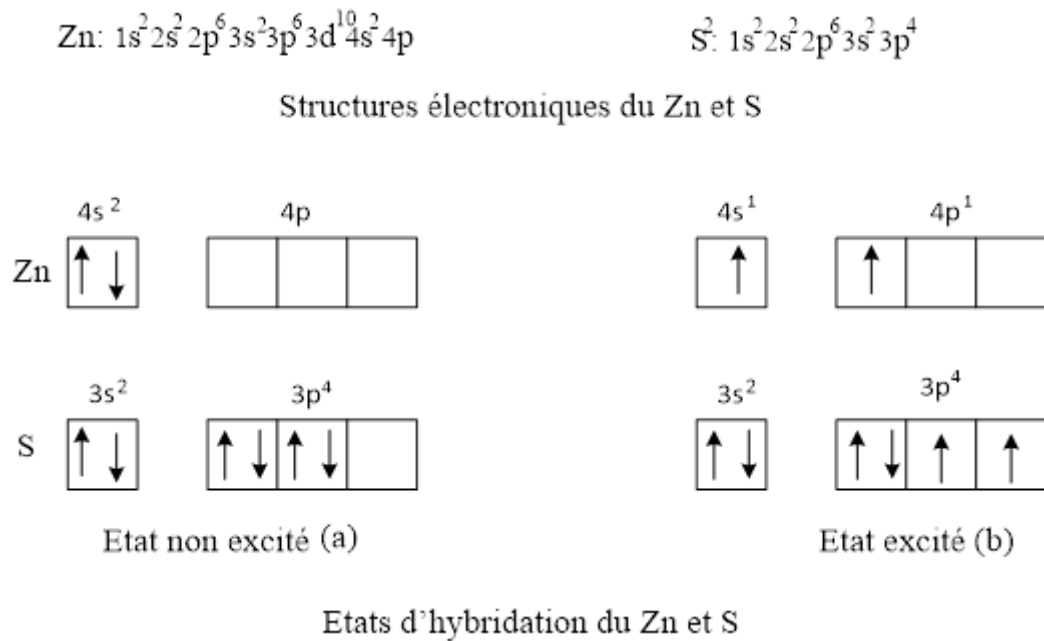


Figure 3.13 – Structures électroniques et états d'hybridations du ZnS.

électronique du Zn la bande de conduction des composés II-VI. En effet, sur les figures 3.8 et 3.11, la bande de valence est dominée par les électrons du Se et S de leur orbital p alors que la bande de conduction est dominée par les électrons du Zn de ce même orbital à température ambiante. On peut donc déduire que dans les systèmes ZnSe et ZnS les orbitaux p participent aux liaisons covalente. Tandis que les orbitaux s participent aux liaisons ioniques (car un des orbital

du composé est toujours plein). En effet, les figure 3.7 et 3.10 montrent que dans les composés ZnSe et ZnS, les électrons de l'orbital $4s$ de Se dominant dans la bande de valence alors que les électrons de Zn de l'orbital $4s$ dominant dans la bande de conduction. Au contraire, les électrons de l'orbital $3s$ de S migrent vers l'orbital $4s$ de Zn (voir état excité de la Figure 3.14). D'où, on observe une domination des électrons de Zn de l'orbital s dans la bande de valence et la bande de conduction. Ce qui confère au composé ZnS le caractère d'ionicté supérieur à celui du ZnSe. Les liaisons covalentes au sein des composés ZnSe et ZnS leurs confèrent également les propriétés des semiconducteurs.

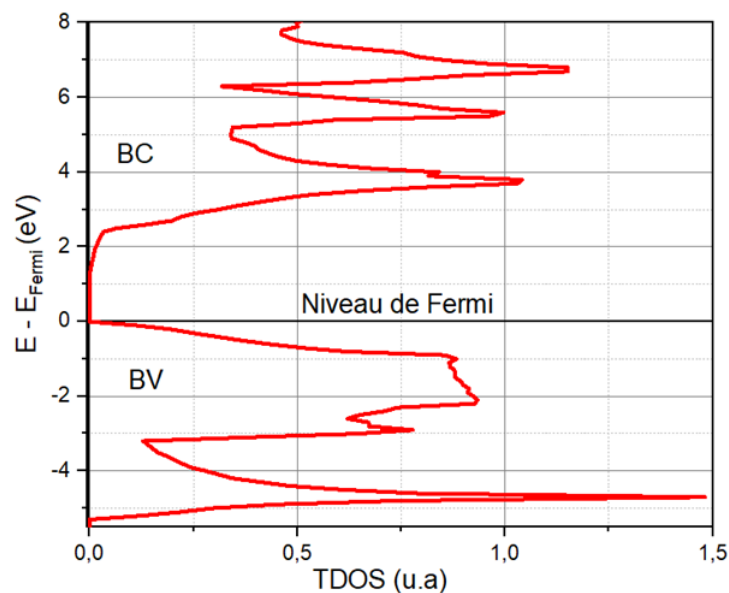


Figure 3.14 – Densité Total d'état (TDOS) du ZnSe.

D'après les *PDOS* représentées sur les figures 3.15 et 3.16, la bande de valence (BV) est dominée par les électrons du Se (S) alors que la bande de conduction (BC) est dominée par les électrons du Zn. Entre ces deux bandes, il y'a une zone desserte dans l'intervalle $[0 \text{ eV} ; 1.18 \text{ eV}]$ de largeur 1.18 eV sur la Figure 3.15 et également une zone desserte dans l'intervalle $[0 \text{ eV} ; 2.02 \text{ eV}]$ de largeur 2.02 eV sur la Figure 3.16 au dessus du niveau de Fermi. Cette zone s'apparente comme une zone interdite, conférant ainsi au composé ZnSe les propriétés de semi-conducteurs dont le *GAP* est égal à la largeur de la zone desserte soit 1.8 eV pour le ZnSe et 2.02 eV pour le ZnS. Cette zone est sous-estimées dans l'approximation de *GGA* par rapport à celle tiré de la littérature qui est de 2.7 eV pour le ZnSe et 3.4 eV pour le ZnS à temperature ambiante (300°).

Ces résultats révèlent des caractéristiques distinctes dans la *PDOS* des deux composés.

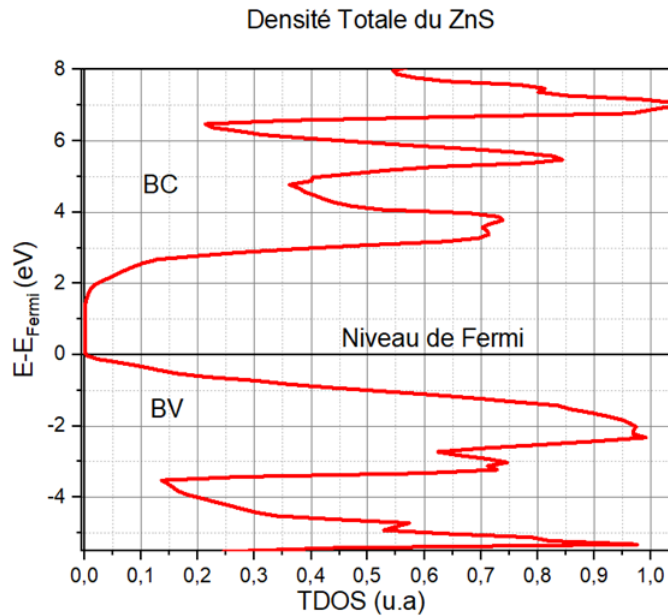


Figure 3.15 – Densité Total d'état (TDOS) du ZnS.

Dans le ZnSe, la PDOS présente des pics intenses près du niveau de Fermi, indiquant une forte contribution des orbitales s et p des atomes de Zn et Se à la bande de valence. Cela suggère une forte interaction électronique entre les atomes de Zn et Se, favorisant la formation de liaisons covalentes. D'autre part, la bande de conduction est principalement dominée par les orbitales p de l'atome de Se.

Dans ZnS, des pics intenses sont également observés pour les orbitales s et p des atomes de Zn et S près du niveau de Fermi, indiquant une interaction électronique similaire à celle de ZnSe. Cependant, la bande de conduction est davantage influencée par les orbitales s de l'atome de S, ce qui suggère une plus grande contribution des liaisons ioniques.

Cette différence dans les contributions des orbitales électroniques peut influencer les propriétés de transport et les performances des dispositifs basés sur ces matériaux. Ces résultats mettent en évidence l'importance des interactions électroniques et des propriétés des atomes constitutifs dans les composés ZnSe et ZnS. La différence dans les contributions des orbitales électroniques peut influencer les propriétés optiques, électriques et thermiques de ces matériaux.

En somme, l'analyse de la densité d'états projetée (PDOS) dans les composés ZnSe et ZnS fournit une compréhension détaillée des propriétés électroniques de ces matériaux. Notre étude sur les propriétés électroniques des composés ZnSe et ZnS a révélé qu'ils sont des semi-conducteurs

avec des bandes d'énergie interdites modérées. Les courbes de la structure électronique, la densité d'états électroniques (DOS) et la projection des DOS (PDOS) nous ont fourni des informations détaillées sur la distribution des niveaux d'énergie électroniques et la contribution des différents atomes à la structure électronique. Ces résultats sont essentiels pour comprendre le comportement des électrons dans les composés ZnSe et ZnS et pour évaluer leur potentiel dans des applications telles que les dispositifs électroniques et les cellules photovoltaïques. Des études supplémentaires pourraient se concentrer sur les propriétés de transport électronique des porteurs de charge influencé par l'apport de l'énergie pour une compréhension plus approfondie de ces matériaux.

Par ailleurs, et contrairement aux métaux, une hypothèse tirée de la littérature affirme que la conductivité des semiconducteurs croient avec l'augmentation de la température [96]. Cette assertion suscite un vif intérêt parmi de nombreux chercheurs, les incitant à mener une étude approfondie sur la structure et le comportement des matériaux semiconducteurs en réponse à l'énergie thermique fournie par un champ électromagnétique.

3.3 Structure atomique des composés ZnS et ZnSe

Pour analyser les propriétés structurales, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X basée sur la méthode d'affinement électronique de Rietveld. Les échantillons en poudre de ZnSe et ZnS ont été soumis à des mesures de diffraction des rayons X à température ambiante (300 K). Les données expérimentales ont été obtenues en mesurant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de balayage de Bragg 2θ . Les résultats de l'analyse structurale ont révélé que les composés ZnSe et ZnS adoptent une structure cristalline de type zincblende. La structure cristalline zincblende est caractérisée par une alternance régulière de couches de cations et d'anions. Dans cette structure, les atomes de zinc occupent les sites cationiques, tandis que les atomes de soufre (dans le cas de ZnS) ou de sélénium (dans le cas de ZnSe) occupent les sites anioniques. En effet, dans les composés ZnSe et ZnS de structure zinc blende, le cation Zn^{+2} est

placé au centre représentant l'un des sommets de la maille de coordonnées irréductible (0, 0, 0). Les anions S^{-2} ou Se^{-2} sont placés sur les faces centrées de la maille cubique décalé d'un quart de paramètre (a) de la maille dans les trois directions de coordonnées irréductibles (1/4, 1/4, 1/4) comme le montre la Figure 3.1. Sur cette figure, on observe deux mailles cubiques à faces centrées

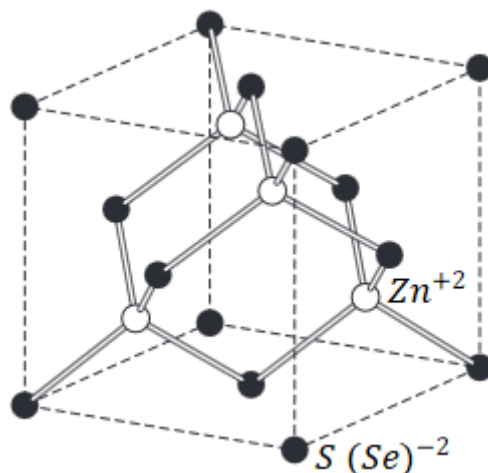


Figure 3.16 – Structure Zinc Blende du système ZnSe [96].

(cfc), l'une de zinc (Zn), l'autre de sélénium (Se)(ou soufre (S)), imbriquées l'une dans l'autre et décalées d'un vecteur (a/4, a/4, a/4). Autour de chaque cation, on trouve donc quatre anions équidistants de l'espace opposé, disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier et vice-versa, ce qui confère une coordination de 4 pour chaque ion. Les données issues des techniques DRX et DFT de cette structure cubique à face centrée sont concédées dans le tableau 3. Dans ce tableau, on

Tableau 3.3 – Données issues des techniques DRX et DFT de la structure cubique à face centrée

Système	ZnSe	ZnS
Paramètre (a)	5.6732 Å	5.4032 Å
Groupe d'espace	$F - 43m$	$F\bar{4}3m$
Classe de Laue	m-3m	m-3m
Coordination	4	4
Etat d'hybridation (DFT)	4s3d (Zn), 4s4p3d (Se)	4s3d (Zn), 3s3p (S)

observe le même groupe d'espace ; de classe de Laue et de coordination pour ces deux composés bien que leur paramètre de maille diffère. De même, l'obtention des états d'hybridations de ces deux composés par la DFT montre que ZnSe peut avoir une géométrie octaédrique (4s4p3d) ou tétraédrique (4s4p) à cause de l'état d'hybridation du Se alors que ZnS a une géométrie tétraédrique (3s3p) dû à l'état d'hybridation de S. Pour confirmer la cristallisation des composés ZnSe et ZnS dans cette structure, un rappel des conditions de diffraction possibles pour les systèmes

cubiques sont concédés dans le Tableau 4.

Il ressort de ce tableau que pour les système cubiques primitifs, il y'a aucune condition sur les

Tableau 3.4 – Rappel sur les conditions de diffraction possibles pour les systèmes cubiques

Type de maille	Translation	Condition de réflexion
Primitive P	Aucune	Aucune
Centré I	$\frac{1}{2}(a + b + c)$	$h+k+l = 2n$, où n est un nombre entier,
Face centré F	$\frac{1}{2}(a + b), \frac{1}{2}(a + c), \frac{1}{2}(b + c)$	h, k et l ont la même parité

indices de Miller. Pour les systèmes cubiques centrés, la somme des indices de Miller doit être égale à un nombre pair. En revanche, pour un système cubique à face centrée, les indices de Miller doivent avoir la même parité. Ces indices de Miller sont identifiés dans les courbes de diffractogrammes des systèmes ZnSe et ZnS, obtenues par la méthode d'affinement de Rietveld et présentées sur les Figures 3.2 a et 3.2 b. L'apparition des pics (Figures 3.2 a et 3.2 b), matéria-

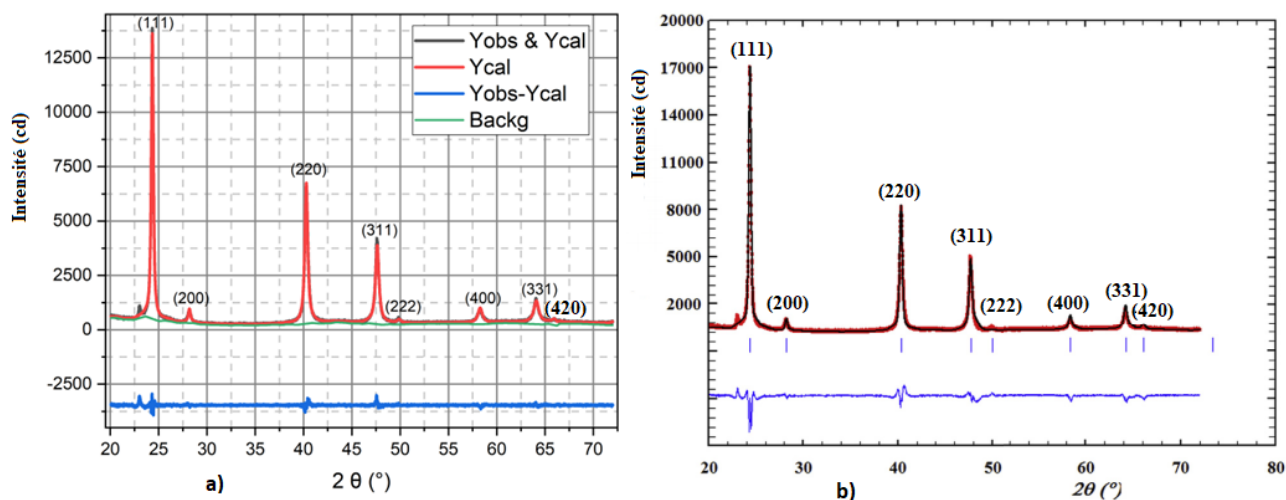


Figure 3.17 – Courbes expérimentales (Yexp. : rouge) et calculé (Ycal. : noir) du diffractogramme du raffinement Rietveld des composés a) ZnSe et b) ZnS collectés à la température de 300 °K.

lisent les raies de Bragg. Ces raies sont issues des réflexions dues aux diffusions et interférences au sein de chaque composé. Les indices de Miller du plan (hkl) sont aussi les indices de Laue hkl du pic correspondant au premier ordre de diffraction. Ce sont une manière de désigner l'orientation des plans cristallins dans un cristal. Ces raies sont uniquement reliées aux paramètres de maille de la phase cristalline, et sont collectés à 300° K avec des valeurs d'angles 2θ compris entre 5° et 73°. Ces pics sont respectivement observées sur les plans réticulaires (111), (200), (220), (311), (222), (400),(331) et (420). La raie du plan (420) est quasiment nulle. Celles des plans (200), (222), (400), (331) sont moins significatives que celles des plans (220) et (311). La raie du plan

(111) est la plus intense. Les informations relatives aux structures des composés ZnSe et ZnS par la méthode d'affinement électronique de Rietveld sont présentées dans le tableau 4.

Sur les Figures 3.2a et 3.2b , la ligne bleue est la courbe de différence ($Y_{exp.} - Y_{cal.}$) et les barres verticales sont les positions de Bragg. Les plans interréticulaires sont indiqués sur les pics de Bragg. On observe également que les traits verticaux de couleur noir (Y_{obs}) sont masqués par les traits de couleur rouge (Y_{calc}). La courbe bleue ($Y_{obs} - Y_{calc}$) est la différence entre les courbes observés (Y_{obs}) et calculés (Y_{calc}). Elle est quasi-identique à une ligne, malgré quelques pics qui sont très négligeables. La nature de cette courbe de couleur bleue marque la coïncidence entre les deux autres courbes. Cette quasi-coïncidence justifie le bon accord entre les courbes expérimentales et celle calculée. On peut ainsi relier chaque pic à un plan réticulaire. Dans les expériences de diffraction avec une longueur d'onde de l'ordre des paramètres de maille (diffraction de rayons X, diffraction de neutrons, diffraction des électrons en microscopie électronique en transmission), la position des pics de diffraction peut se calculer en fonction des distances interréticulaires par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda. \quad (3.1)$$

Pour le cas du ZnSe de structure zincblende, $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$; où $a = 5.667\text{Å}$. Le tableau 5 présente les valeurs des distances interréticulaires et les longueurs d'onde λ pour chaque plan réticulaire issue du diffractogramme de ZnSe. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 5 et 6.

Tableau 3.5 – Valeurs des distances inter-recticulaires d_{hkl} et les longueurs d'onde λ pour chaque plan recticulaire obtenues par DRX

Plans recticulaires	Ordre de Bragg (n)	$2\theta^0$	d_{hkl} (Å)	λ (Å)
(111)	1	24	3.728	2.661
(200)	1	28	2.833	2.660
(220)	1	40	2.004	2.576
(331)	1	58	1.300	2.204
(420)	1	64	1.267	2.277

Tableau 3.6 – Paramètres structuraux des systèmes ZnSe et ZnS.

Composé	Paramètre a (Å))	Paramètre a (Å) des autre auteurs
ZnSe	5.6732	5.66
ZnS	5.4032	5.39

On observe dans le tableau 6 que la distance interatomique Zn-Se dans le ZnSe vaut 5.6732 Å, la distance interatomique Zn-S dans le ZnS vaut 5.4032 Å. Ces résultats sont cohérentes avec les données de référence disponibles dans la littérature, (5,667 Å) [95] pour le ZnSe et (5,39 Å) [97] pour le ZnS. En effet, les décalages entre les paramètres de mailles de ces deux systèmes ZnSe et ZnS obtenus par ce travail et ceux des autres auteurs sont respectivement de 0.132 pm et 0.132 pm.

De plus, les imperfections structurales éventuelles présentes dans les échantillons. Les calculs de taux de compacité présente une valeur de 0.54 dans la structure zincblende, ce qui révèle une faible concentration de défauts des lacunes d'atomes et les sites interstitiels. Ces défauts peuvent influencer les propriétés électriques et optiques des composés, et leur étude est essentielle pour comprendre leur comportement dans diverses applications technologiques.

Le tableau 7 donne les informations sur les raies de Bragg. Il ressort de ce tableau que,

Tableau 3.7 – Plans inter-réticulaires abritant les raies les plus significatives (intensité supérieure à 2000 cd).

Plans réticulaires	$2\theta^0$	I _{calc} (cd)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å) [98]
(111)	24,34	13772	3.275	3.11
(220)	47.27	6587	2.006	1.905
(311)	47.62	4126	1.711	1.624

les plans (111), (220) et (311) sont respectivement positionnés à 24.34°, 47,27° et 47.62° par rapport à l'origine 0° de l'angle 2θ . Les valeurs des intensités des raies calculées de ces plans sont respectivement 13772 cd, 6587 cd et 4126 cd. La raie du plan (111) est la plus intense et est située à une distance inter-réticulaire de 3.275 Å. Les valeurs des distances inter-réticulaires de ce travail sont proches de celles issue de la littérature [98]. En effet, les valeurs des distances inter-réticulaires des plans (111), (220) et (311) diffèrent respectivement de celles des autres auteurs de 16.5 pm, 10.1 pm et 8.7 pm.

Les indices de Miller des plans réticulaires observés sur le Diffractogrammes des figures 3.2 a et 3.2 b ont la même parité. Ce qui confirme que les systèmes ZnSe et ZnS cristallisent bien dans la structure Zinc blende. L'hybridation orbital *sp* de cette structure confère aux composés ZnSe et ZnS des propriétés d'une liaison covalente propre aux semiconducteurs, avec, en plus, une part de liaison ionique non négligeable qui provient de la différence d'électronégativité entre

l'anion (Se^{2-} , S^{2-}) et le cation (Zn^{2+}). Cette iconicité donne aux semi-conducteurs ZnSe et ZnS des propriétés intéressantes pour des applications de larges bandes dans les domaines des télécommunications et la production du courant électrique par le système photovoltaïque dans les zones tropicales.

L' étude sur les propriétés structurales des composés ZnSe et ZnS a montré qu'ils adoptent une structure cristalline de type zincblende avec des paramètres structuraux cohérents avec les données de référence. Ces résultats fournissent une base solide pour une meilleure compréhension des propriétés des composés ZnSe et ZnS et ouvrent la voie à leur utilisation dans diverses applications technologiques.

Après une analyse approfondie de la structure des composés ZnS et ZnSe, il est essentiel de poursuivre l'étude en se penchant sur leurs propriétés thermiques. Cette exploration nous permettra de mieux comprendre la réaction de ces matériaux semiconducteurs à l'énergie thermique fournie par un champ électromagnétique et son influence sur leurs caractéristiques physiques et électroniques, en établissant ainsi des liens précieux entre leur structure et leur comportement thermique.

3.4 Propriétés thermiques des composés ZnSe et ZnS

Les propriétés thermiques des composés ZnSe (sélénure de zinc) et ZnS (sulfure de zinc) peuvent être étudiées en utilisant la technique EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), qui est une méthode avancée de spectroscopie basée sur l'absorption des rayons X [99].

Les propriétés thermiques des matériaux sont des grandeurs qui caractérisent le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une variation de température. La connaissance de ces propriétés permet de modéliser les transferts thermiques dans des systèmes complexes et de prédire leurs comportements thermiques. C'est pourquoi, étudier les propriétés thermiques des matériaux représente un enjeu important pour la quasi-totalité de l'activité industrielle : sidérurgie, métallurgie, génie climatique et bâtiment (isolation thermique), mécanique (résistance des

matériaux soumis à des gradients de température), aérospatial et aéronautique (protection thermique), agroalimentaire (production, conservation et cuisson des aliments) et particulièrement en électronique (dissipation thermique dans les composants) dont les matériaux semi-conducteurs sont des éléments fondamentaux pour la fabrication des composants électroniques tels que les diodes, les transistors, les amplificateurs opérationnels, . . . Nous présentons et discutons dans ce travail les résultats obtenus en appliquant les Méthodes EXFAS et de diffraction des Rayons X sur les composés ZnSe et ZnS.

3.4.1 Effet de la température sur les composés ZnS et ZnSe

L'expansion thermique est une propriété importante des matériaux qui se réfère à leur capacité à se dilater ou à se contracter en réponse à des variations de température. Dans le contexte des composés ZnSe (sélénure de zinc) et ZnS (sulfure de zinc), la technique EXAFS peut être utilisée pour étudier l'expansion thermique et fournir des informations détaillées sur les variations structurales à l'échelle atomique en fonction de la température. En mesurant les variations du coefficient d'absorption des rayons X en fonction de l'énergies, l'EXAFS peut révéler les distances entre les atomes voisins, la distribution des distances et les déformations locales à l'échelle atomique. Ces informations structurales sont cruciales pour comprendre l'expansion thermique des composés ZnSe et ZnS. Les études EXAFS sur l'expansion thermique des composés ZnSe et ZnS ont montré que ces matériaux présentent une expansion thermique relativement faible. Les coefficients de dilatation thermique linéaire pour le ZnSe et le ZnS sont généralement de l'ordre de quelques 10^{-6} à $10^{-5} K^{-1}$, ce qui signifie qu'ils se dilatent peu lorsqu'ils sont chauffés [100 - 102]. Cette faible expansion thermique peut être attribuée à la nature compacte de la structure cristalline de ces composés. La comparaison des résultats obtenus à des hautes températures par rapport à celui de référence 20°K permet d'observer et de mieux décrire l'influence de la température sur les atomes des composés ZnSe et ZnS. En effet, dans la théorie des cumulants, le cumulant C_1 mesure l'expansion thermique vrai de la liaison Zn-Se ou Zn-S [103]. Le Cumulant

C_2 décrit le carré moyen du déplacement relatif perpendiculaire (MDSR en anglais). Le cumulatif C_3 mesure l'écart à la déviation symétrique de la distribution gaussienne et décrit les effets de l'anharmonicité dans le système. Le rapport $C_3/2C_2$ évalue fortement l'expansion thermique si l'approximation classique suppose ($\Delta C_3 = C_3 = 0$) à 20°K (Ce travail). Ce rapport peut être assimilé à l'expansion thermique nette (a) en dépit de leurs expressions analytiques différentes si les effets quantiques sont pris en considération dans C_3 . La figure 3.18 présente les oscillations EXAFS ($k^2\chi(k)$) obtenues après filtrage de Fourier, au seuil K de S dans ZnS de la première couche de coordination à différentes températures en fonction du module du nombre d'onde k . Sur cette figure, on observe des spectres périodiques. Les maximum d'amplitudes de ces spectres sont localisés dans la région d'onde $5 - 14\text{\AA}^{-1}$ où les effets de température sont plus marqués, c'est la zone EXAFS.

Le maximum de ces amplitudes correspond à celle de la basse température (20°). En somme,

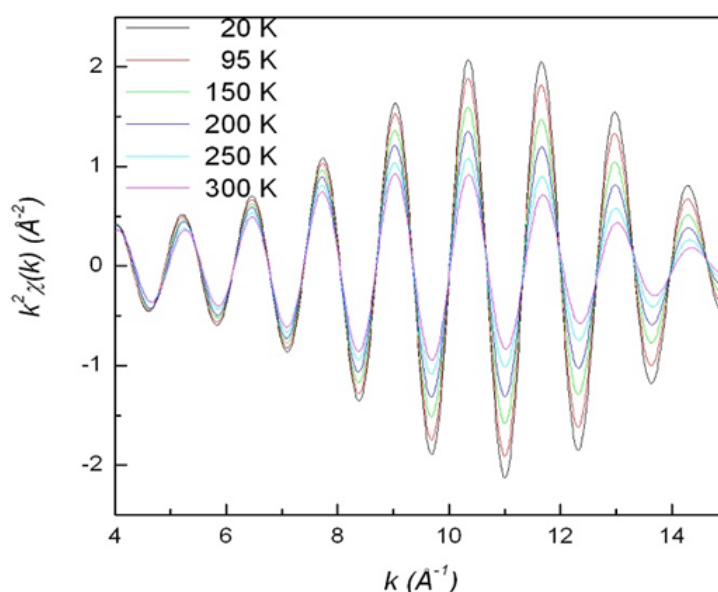


Figure 3.18 – Oscillations EXAFS ($k^2\chi(k)$) obtenues après filtrage de Fourier, au seuil K de S dans ZnS de la 1ère couche de coordination à différentes températures en fonction du module du vecteur d'onde.

nous pouvons dire qu'en hautes énergies par l'élévation de la température le signal du module de la TF est beaucoup influencé. Dans ce cas, il est difficile, voir impossible d'accéder à certains paramètres structuraux (à l'instar du nombre de couches de coordination) d'un composé à très haute température. L'accès à ces paramètres n'est possible qu'aux faibles températures. On comprend alors que l'étude EXAFS des couches de coordination externes est réalisable avec

une bonne précision à très basse température. Ce comportement de l'amplitude des oscillations EXAFS de la figure 3.18 montre parfaitement que le signal EXAFS est fortement atténué pour des grandes longueurs d'onde (16\AA^{-1}). Les résultats obtenus par EXAFS montrent que les composés ZnSe et ZnS présentent une expansion thermique relativement faible, ce qui peut être attribué à leur structure cristalline compacte. Ces informations sont essentielles pour concevoir et optimiser l'utilisation de ces composés dans des applications nécessitant une stabilité dimensionnelle à différentes températures.

Les figures 3.19 et 3.20 présentent les courbes superposées des courbes de la Transformation de Fourier (FT) expérimentales et théoriques utilisant la procédure dans Artemis, à des températures comprises dans l'intervalle $[20^\circ, 300^\circ, \dots]$ correspondant respectivement aux seuils K des composés Se de ZnSe et Zn de ZnS. Dans l'intervalle $[1,5\text{\AA}; 2,5\text{\AA}]$ représentant la première

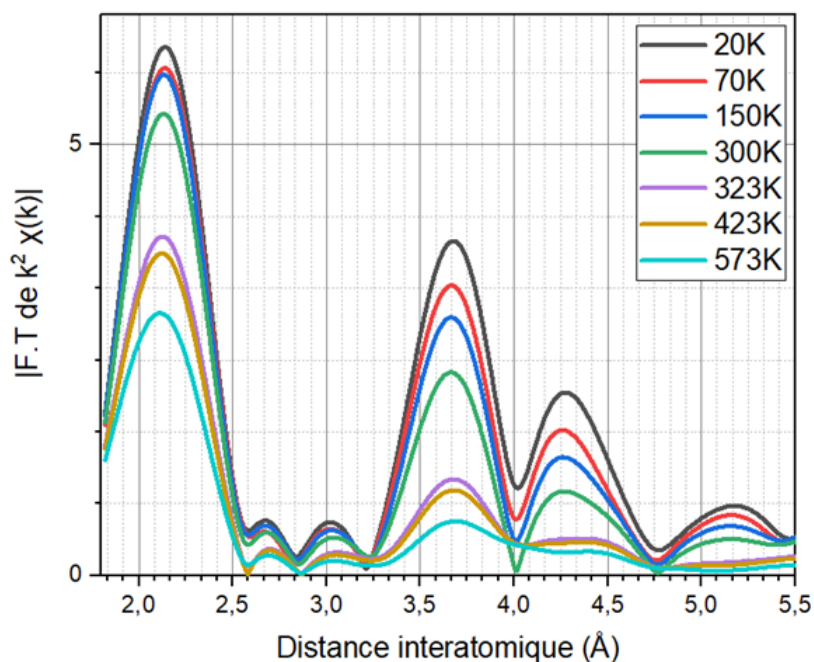


Figure 3.19 – Module de la transformée de Fourier de la fonction $k^2\chi(k)$ en fonction des distances interatomiques r_j et des différentes températures au seuil K de Se dans ZnSe

couche de coordination des composés ZnSe et ZnS au seuil de K de Se de ZnSe et S de ZnS, l'amplitude des pics du module de la TF diminue lorsque la température augmente. On observe également cette diminution dans les 2^{ème} et 3^{ème} couches de coordinations de ces composés situées respectivement dans les intervalles $[3,25\text{\AA}; 4\text{\AA}]$ et $[4\text{\AA}; 4,75\text{\AA}]$ pour ZnSe et $[4\text{\AA}; 4,5\text{\AA}]$ pour ZnS. En effet, on note qu'à basse température (20°K) l'amplitude est suffisamment

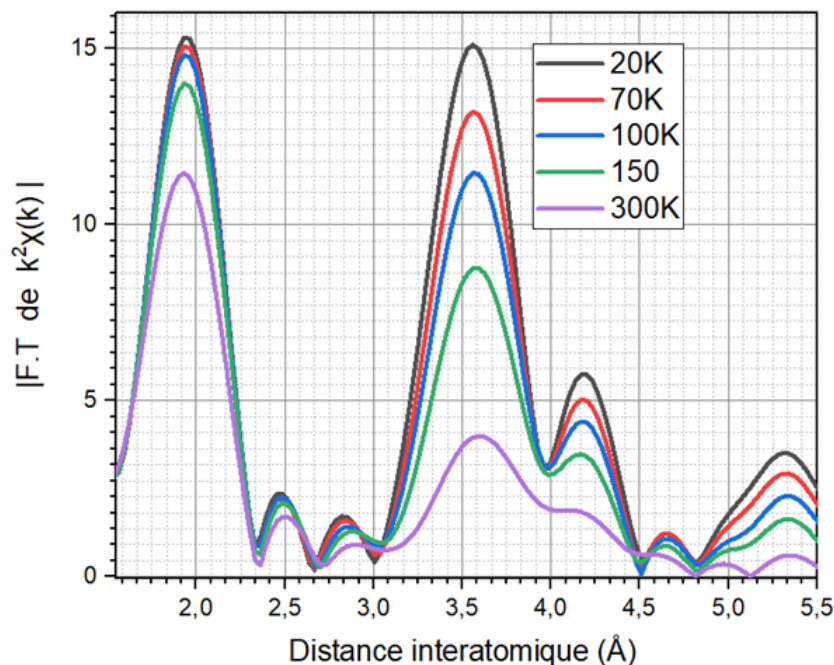


Figure 3.20 – Module de la transformée de Fourier de la fonction $k^2\chi(k)$ en fonction des distances interatomiques r_j et des différentes températures au seuil K de S dans ZnS

considérable par rapport aux hautes température (573°K) pour le ZnSe et (300°K) pour le ZnS. Cependant, l'amplitude s'atténue complètement aux hautes valeurs de r_j (à partir de 5.5 \AA). De même à 300°K , on ne peut négliger l'amplitude du signal malgré le fait qu'elle diminue considérablement à la troisième couche et n'existe pratiquement pas au-delà de celle-ci. D'où on peut noter qu'à partir de 300°K , l'amplitude des couches extérieures (deuxième et troisième couches) diminue considérablement.

3.4.2 Dépendance thermique des cumulants

La détermination de l'expansion thermique dans la famille des composés II-VI à partir de l'EXAFS peut également être basée sur les cumulants ΔC_1 , ΔC_2 et ΔC_3 représentés respectivement par les figures 3.21, 3.22 et 3.23 qui prennent en compte les effets quantiques. Sur ces figures, on observe que ces cumulants augmentent en fonction de la température. Ce qui montre que la dépendance quantique en température ne doit pas être négligée. Elle doit permettre l'évaluation des effets de l'anharmonicité des composés ZnSe et ZnS. La Figure 24 montre que lorsque le rapport $\frac{C_3}{2C_2}$ augmente lorsque la température croît. cette croissance peut indiquer une augmentation de l'asymétrie ou de la non-gaussienneté de la distribution des distances atomiques

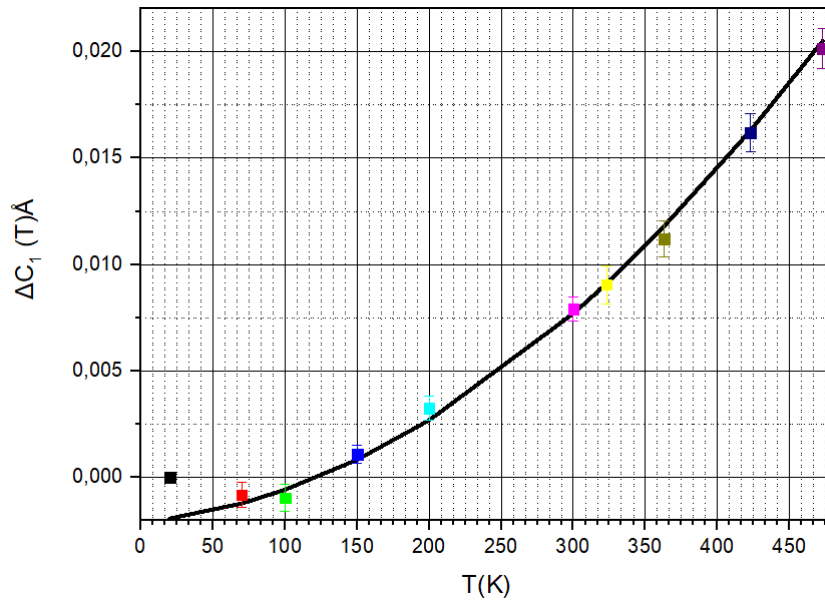


Figure 3.21 – Dépendance thermique des valeurs relatives des cumulants ΔC_1 du composé ZnSe. La ligne continue est le fit classique.

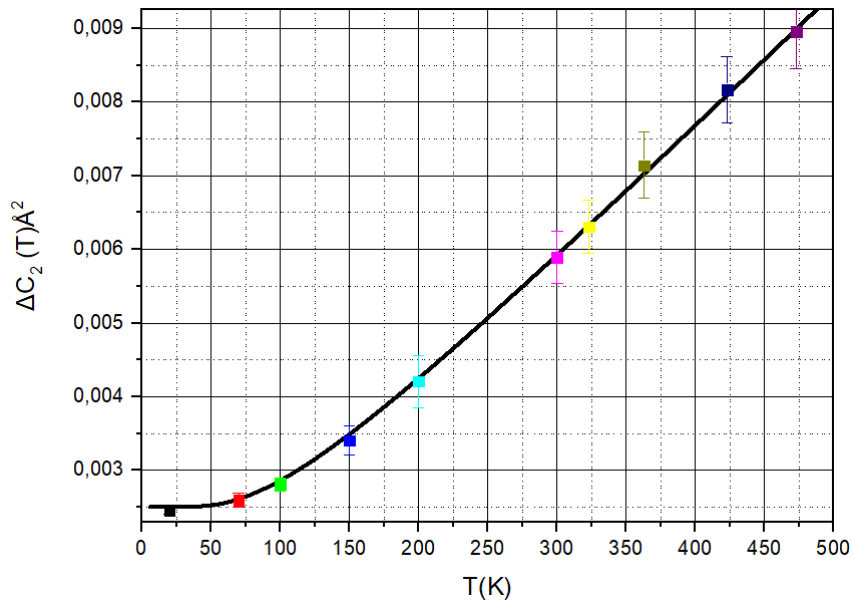


Figure 3.22 – Dépendance thermique des valeurs relatives des cumulants ΔC_2 du composé ZnSe. La ligne continue est le fit classique.

avec la température qui est dû :

- **aux déformations thermiques** : L'augmentation du rapport des cumulants $\frac{C_3}{2C_2}$ avec la température peut être associée à des déformations thermiques dans les composés ZnS et ZnSe. À mesure que la température augmente, les atomes peuvent subir des mouvements thermiques plus importants, conduisant à des déformations locales asymétriques des distances atomiques.

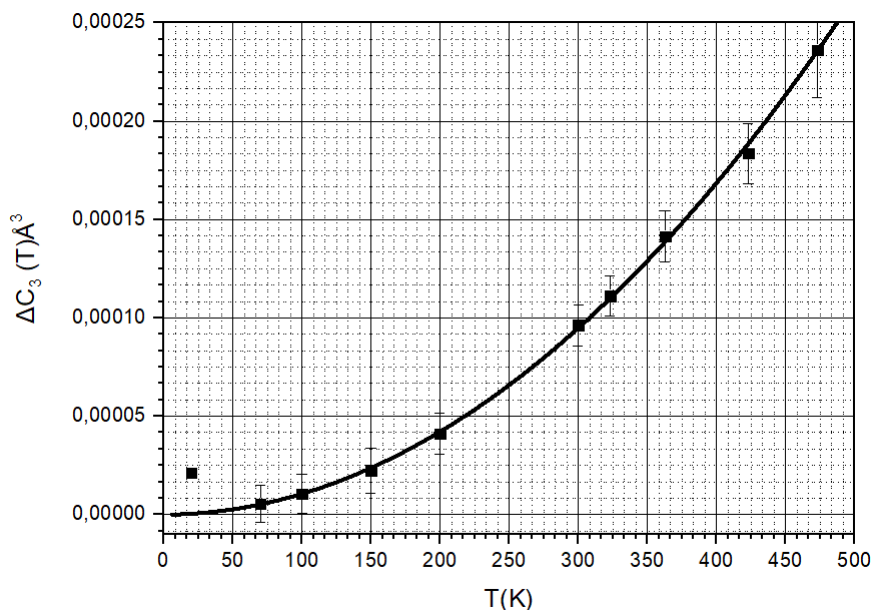


Figure 3.23 – Dépendance thermique des valeurs relatives des cumulants ΔC_3 du composé ZnSe. La ligne continue est le fit classique.

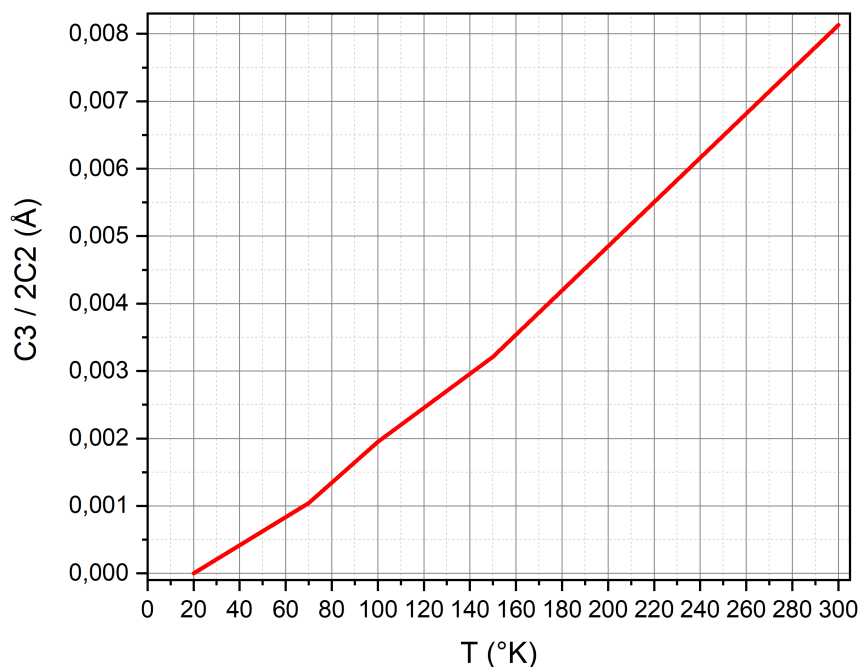


Figure 3.24 – Dépendance thermique des valeurs relatives au rapport des cumulants $\frac{C_3}{2C_2}$ du composé ZnSe. La ligne continue est le fit classique.

— **à la transition de phase** : Cette dépendance thermique peut également être liée à une transition de phase dans les composés ZnS et ZnSe. À des températures plus élevées, les caractéristiques structurales peuvent évoluer, entraînant une augmentation de l'asymétrie dans la

distribution des distances atomiques. Cela peut être dû à des changements dans la coordination atomique, la symétrie cristalline ou la présence de défauts structuraux.

- **Effets de désordre thermique** : L'augmentation du rapport des cumulants $\frac{C_3}{2C_2}$ peut également être attribuée à des effets de désordre thermique dans les composés ZnS et ZnSe. À mesure que la température augmente, les fluctuations thermiques peuvent entraîner des variations locales dans la distribution des distances atomiques, augmentant ainsi l'asymétrie de la distribution.

3.4.3 Vibrations thermiques

L'étude des vibrations thermiques dans les cristaux est généralement basée sur le facteur de Debye-Waller σ . Ce facteur mesure l'amplitude des vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre [104]. L'évolution du facteur EXAFS Debye-Waller est représentée sur la Figure 3.25 pour les seuils K de Se ou S et Zn des trois premières couches de coordination. On constate que la dépendance à la température n'est pas négligeable. En effet, on observe sur la Figure 3.25 que le facteur EXAFS Debye-Waller augmente avec l'augmentation de la température et avec la distance entre l'atome central (Zn ou Se ou S) et les atomes voisins. Cette tendance est en bon accord avec la tendance du facteur Debye-Waller (DW) également appelé déplacement relatif carré moyen (MSRD) obtenu par une procédure différente. Le facteur DW connaît la même variation avec la température déjà prouvée par certains auteurs [105 -108]. Ce comportement peut s'expliquer par la réduction du désordre thermique dans le composé ZnSe. Selon ces auteurs, il existe une forte corrélation entre le facteur EXAFS Debye-Waller et le déplacement atomique relatif dans la première et la deuxième couche de coordination alors que la troisième couche est faiblement corrélée au facteur EXAFS Debye-Waller. La dépendance en température du facteur DW de toutes les couches a été ajustée à l'aide d'un modèle de régression polynomiale selon la formule :

$$\sigma^2(T) = \sigma^2(0) + B_1T + B_2T^2, \quad (3.2)$$

où $\sigma^2(0)$ est le facteur DW à température nulle, B_1 et B_2 sont les coefficients . R'_{square} dans le tableau 11 se trouve la qualité de l'ajustement donnée par l'équation :

$$R'_{square} = \sqrt{1 - \frac{R_{SS}}{T_{SS}}}. \quad (3.3)$$

Où R_{SS} est la somme des carrés résiduelle (somme des erreurs carrées (SSE)) et TSS est la somme totale des carrés. Le DW est bien reproduit par la fonction polynomiale en courbe continue rouge de la figure 3.25. Les résultats des paramètres d'ajustement sont présentés dans le Tableau 11. Ces résultats nous permettent d'estimer le facteur DW à température nulle qui est donné par la limite de DW correspondant à $T \rightarrow 0$. Ces valeurs ont été utilisées pour évaluer la fréquence d'Einstein (ν_E) et la température d'Einstein (Θ_E dans l'approximation harmonique en considérant les équations du modèle d'Einstein (équation 3.2 et 3.3). De l'équation. 3.2, on peut voir que la limite de σ^2 pour $T \rightarrow 0$ est un terme fini $\sigma_E^2(0) = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E}$ auquel correspond la température d'Einstein $\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k}$ issue de la théorie quantique d'Einstein de la chaleur spécifique dans les matériaux solides [109] . Les résultats obtenus à partir de ce calcul sont résumés dans le Tableau 11.

Tableau 3.8 – Paramètres d'ajustement du facteur EXAFS Debye-Waller pour le seuil K de Se dans le ZnSe obtenus dans la plage de température de [0 - 473 K], correspondant aux trois premières distances de liaison.

couche	Liaison radiale	$\sigma^2(0)(Dev)^2 10^{-3}$	$B_1(Dev) 10^{-6}$	$B_2(Dev) 10^{-8}$	R_{square}
1 ^{ère}	Se – Zn	2.49 (0.13)	2.27 (0.14)	1.68 (0.30)	0.989
2 ^{ème}	Se – Se	3.40 (0.21)	24.85 (3.13)	2.57 (0.78)	0.993
3 ^{ème}	Se – Zn	5.11 (0.57)	48.4 (9.34)	-0.65 (0.23)	0.986

Tableau 3.9 – Paramètres d'ajustement du facteur EXAFS Debye-Waller pour le seuil K de Zn dans le ZnSe obtenus dans la plage de température de [0 - 473 K], correspondant aux trois premières distances de liaison.

couche	Liaison radiale	$\sigma^2(0)(Dev)^2 10^{-3}$	$B_1(Dev) 10^{-6}$	$B_2(Dev) 10^{-8}$	R_{square}
1 ^{ère}	Zn – Se	2.5 (0.12)	3.16 (0.14)	1.53 (0.30)	0.995
2 ^{ème}	Zn – Zn	3.51 (0.25)	24.12 (3.89)	2.83 (0.80)	0.982
3 ^{ème}	Zn – Se	5.23 (0.45)	445.93(7.86)	-0.18 (0.20)	0.991

On peut constater la diminution de la fréquence d'Einstein et de la température d'Einstein à mesure que la distance atomique augmente et que le facteur DW augmente. Notre température d'Einstein au seuil K de Zn est respectivement de 275,95K, 197,10K et 131,91K pour les première, deuxième et troisième couches de coordination.

3.4. Propriétés thermiques des composés ZnSe et ZnS

Tableau 3.10 – Résultats de la fréquence et de la température d'Einstein obtenus à partir du calcul, pour les première, deuxième et troisième couches de coordination au seuil K du Zn dans le ZnSe.

couche	Liaison radiale	$\nu_E(THz)$	$\Theta_E(^{\circ}K)$
1 ^{ère}	Zn – Se	5.73	275.95
2 ^{ème}	Zn – Zn	4.109	197.10
3 ^{ème}	Zn – Se	2.749	131.91

Tableau 3.11 – Résultats de la fréquence et de la température d'Einstein obtenus à partir du calcul, pour les première, deuxième et troisième couches de coordination au seuil K du Se dans le ZnSe.

couche	Liaison radiale	$\nu_E(THz)$	$\Theta_E(^{\circ}K)$
1 ^{ère}	Zn – Se	5.776	277.00
2 ^{ème}	Zn – Zn	4.230	202.90
3 ^{ème}	Zn – Se	4.812	135.00

Ces résultats sont en meilleur accord (écart d'environ 5,78%, 19,45% et 5,53% pour les trois premières couches) avec ceux tirés dans la littérature [110] dans lesquels ils ont trouvé 295K, 165K et 125K pour les trois premières couches de coordination autour de Se dans le ZnSe et leurs déplacements Raman correspondants étaient de $205cm^{-1}$, $115cm^{-1}$ et $87cm^{-1}$. L'écart peut être justifié d'une part par les conditions expérimentales liées à la procédure de préparation des échantillons et d'autre part par l'effet de l'intervalle d'ajustement puisqu'il a été montré que les paramètres d'Einstein et Debye sont corrélés à l'intervalle d'ajustement [111]. Cet écart est plus prononcé pour la deuxième couche de liaison Zn – Se qui est principalement influencée par les modes de fréquence optiques haute fréquence [110; 112] et la contribution de la troisième couche. Dans le composé CdTe, Fornasini et al. [111] ont examiné avec précision le comportement des paramètres d'Einstein et Debye en faisant varier la plage d'ajustement dans les modèles corrélés appropriés. Ils ont constaté qu'en modifiant l'ajustement de la plage entière de 0 à 300 K à la plage courte de 200 à 300 K, les paramètres d'Einstein et de Debye diminuent d'un pourcentage d'environ 0,7% pour la fréquence d'Einstein et d'environ 3,5% pour la température de Debye. Ils ont démontré que les données expérimentales du CdTe sont bien reproduites avec les modèles d'Einstein et de Debye dans la région à haute température (200 – 300K), alors qu'en dessous de cette plage, les données sont mieux reproduites par le modèle d'Einstein. Sachant que les composés ZnSe et ZnS sont dans la même famille que CdTe (semi-conducteur II-VI avec la même structure cristallographique), on peut comprendre que le modèle d'Einstein est approprié pour décrire nos données expérimentales dans notre plage d'ajustement 0 – 473K. Les fréquences

d'Einstein de [110] correspondant aux décalages Raman sont respectivement, 6,15 THz, 3,45 THz et 2,61 THz pour les trois premières couches de coordination en accord avec la nôtre présentée dans le Tableau 11 : 5,776 THz, 4,230 THz et 2,812 THz . La différence est d'environ 6,08%, 22,6% et 7,74% pour les premier, deuxième et troisième couches de coordination. Encore une fois, la deuxième couche de coordination connaît une différence importante, comme le montre la valeur de température d'Einstein. La fréquence d'Einstein obtenue peut être comparée au DOS du phonon du ZnSe déterminé par spectroscopie Raman [113 ; 114]. Les DOS des phonons calculés de ZnSe sont caractérisés par trois groupes de fréquences séparés [113 ; 114] : les modes optiques transversaux (TO) dans les fréquences à bande étroite centrés à 6 THz ou 6,15 THz, les modes optiques longitudinaux (LO) dans les grandes fréquences. fréquences de bande de 7,35 à 30 THz et les seconds modes acoustiques transversaux (2TA) correspondant à un pic de 4,2 THz [113]. On sait que les fréquences EXAFS Einstein ne correspondent pas directement aux pics définis dans le DOS du phonon [115]. Cependant, les fréquences d'Einstein obtenues pour les première, deuxième et troisième couches de coordination peuvent être corrélées au phonon DOS calculé et aider à l'étude du mouvement vibrationnel dans le cristal de ZnSe et ZnS. Notre valeur de la fréquence Einstein de la première couche (5,776 THz) est proche de la région des modes TO, ce qui suggère que le mouvement vibratoire de la première couche est influencée par la faible énergie située en dessous des modes TO. La valeur de la deuxième couche proche des modes 2TA suggère la contribution de l'énergie autour du mode acoustique transverse dans le mouvement vibratoire de la deuxième couche dans notre composé. Concernant la troisième couche, une précision claire n'est pas donnée sur les modes des phonons, cela peut donc être probablement dû aux fréquences inférieures à l'acoustique transversale près des points limites X ou L. Les modes TA ont été associés à une dilatation thermique négative (NTE) dans les composés de mélange de diamant et de zinc [116]. Par conséquent, l'effet des modes acoustiques transversaux dans le mouvement vibrationnel mis en évidence dans le facteur EXAFS DW dans ZnSe confirme la présence du NTE présenté dans ZnSe ailleurs [117].

Les résultats du facteur DW référés aux MSRD parallèle et perpendiculaire (Cumulant C2) dans le modèle d'Einstein obtenu à partir de la deuxième procédure sont indiqués sur les figures

3.26 a) et 3.26 b). Ces Figures montrent que le facteur DW augmente avec la température et avec la distance entre l'atome central (Zn, Se ou S) et les atomes voisins. Les résultats obtenus avec les deux procédures sont en bon accord dans les barres d'erreur comme observé sur l'ajustement dans ces figures. Le facteur Debye-Waller connaît le même comportement dépendant de la température déjà prouvé par certains auteurs [43; 106 - 107; 118-119]. Ce comportement

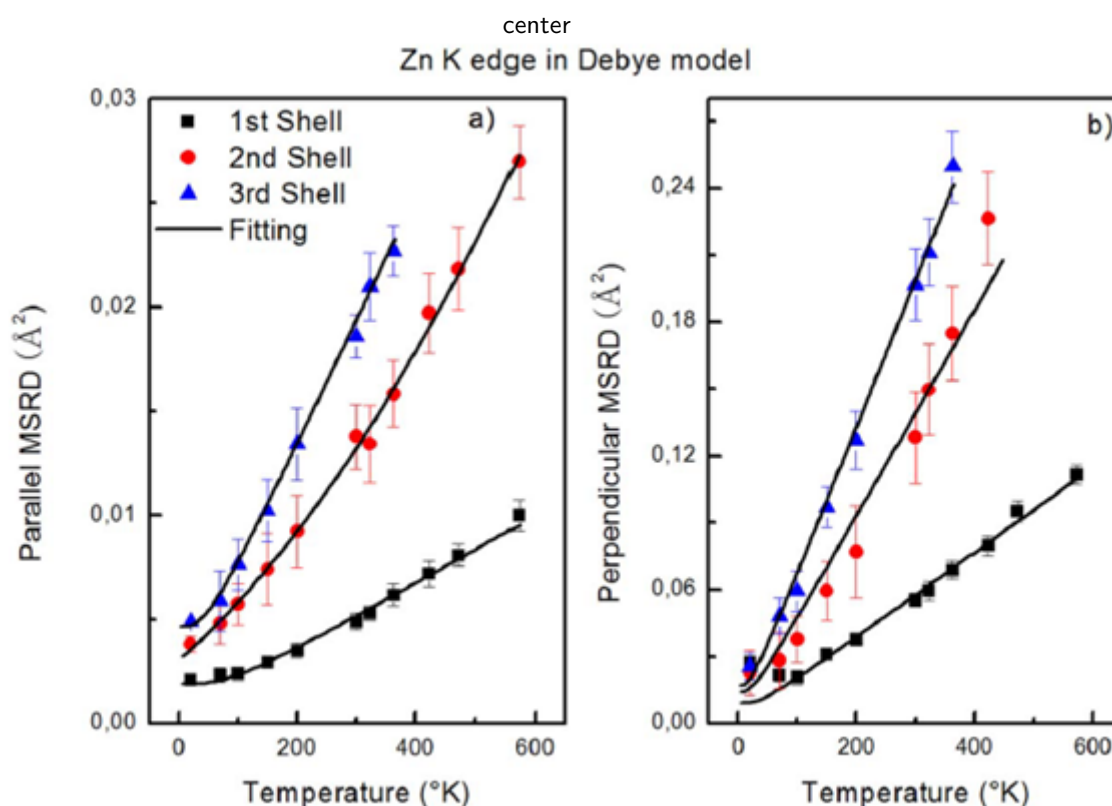


Figure 3.25 – MSDR parallèle (a) et perpendiculaire au seuil K du Zn

peut s'expliquer par l'augmentation du désordre thermique dans les composés ZnSe et ZnS avec la température. La conséquence de cette agitation thermique est directe sur le mouvement des électrons, qui perturbés n'ont plus de direction préférentielle. Ainsi le désordre s'intensifie au fur et à mesure qu'on monte en température, la promotion des électrons de la bande de valence à la bande de conduction peut alors être ralentie. On voit clairement que les résultats de ces deux méthodes permettent de déterminer le Le facteur de Debye Waller parallèle. La contribution perpendiculaire MSRD peut être facilement calculée en utilisant la deuxième procédure via le logiciel EXTRA en utilisant comme entrée les données cristallographiques évaluées par XRD et les vraies valeurs de liaison obtenues par EXAFS. La détermination de la composante perpendiculaire est

nécessaire pour comprendre l'effet de la température dans cette direction. Ainsi, le choix de la deuxième procédure est d'un grand intérêt car il est possible d'obtenir les informations pour les deux composants et de décrire leurs structures. Les détails concernant les MSRD parallèles et perpendiculaires peuvent être trouvés dans [107 ; 120 - 121]. Les MSRD parallèles et perpendiculaires obtenus à partir de la deuxième procédure (méthode du rapport log) sont illustrés aux figures 3.26 a) et 3.26 b) pour Se (ZnSe) et S (ZnS) dans le modèle Einstein et Zn dans le modèle Debye, respectivement. La dépendance à la température du facteur DW de toutes les couches de coordinences a été ajustée dans les modèles d'Einstein et Debye (lignes continues).

L'évolution du MSRD en fonction de la température montre que la variation perpendiculaire est supérieure à la variation parallèle. Cela suggère que les systèmes ZnSe et ZnS pourraient être fortement anisotrope puisque le rapport asymptotique à haute température entre le MSRD perpendiculaire et parallèle sera toujours supérieur à 1 qui est la valeur considérée pour un système isotrope parfait [122]. Il ressort que le facteur DW est affecté par l'influence de ces déplacements relatifs atomiques dans chaque couche par différentes parties du spectre des phonons. Des recherches plus approfondies liées à l'anisotropie du système sont nécessaires.

3.4.4 Anisotropie thermique

L'anisotropie thermique se produit en raison de la structure cristalline des matériaux, telle que celle des composés semi-conducteurs ZnSe (séléniure de zinc) et ZnS (sulfure de zinc), qui cristallisent dans une structure cubique à faces centrées. Cette structure cristalline conduit à des propriétés thermiques qui varient en fonction de la direction dans le matériau. L'anisotropie se manifeste de différentes manières, par exemple en termes de mouvements vibratoires des atomes selon leur position dans le réseau cristallin. Certains atomes peuvent être plus liés et moins mobiles, tandis que d'autres peuvent être plus mobiles et moins liés. L'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X à seuil d'absorption fin (EXAFS) permet de déterminer les distances interatomiques et les déformations locales autour des atomes de zinc et de séléniure (ou soufre) dans les composés ZnSe et ZnS. Ces informations sont essentielles pour comprendre les mouvements et vibrations atomiques à différentes températures et dans différentes directions

cristallographiques. Par exemple, il peut y avoir des différences dans les mouvements vibratoires longitudinaux et transversaux des atomes, ce qui contribue à l'anisotropie thermique observée.

D'autre part, la technique de diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la structure cristalline globale d'un matériau. En dirigeant un faisceau de rayons X sur l'échantillon, les rayons X interagissent avec les atomes et génèrent un motif de diffraction caractéristique. L'analyse de ce motif permet de déterminer la position des atomes dans la structure cristalline et de comprendre la symétrie et l'arrangement des atomes dans le matériau. En combinant les informations obtenues à partir de l'EXAFS et de la DRX, il est possible d'obtenir une image complète de l'anisotropie thermique dans les composés ZnSe et ZnS.

Dans ce travail, l'anisotropie ξ des composés ZnSe et ZnS a été évaluée en analysant le comportement asymptotique du rapport des MSRD parallèles et perpendiculaires en fonction de la température. Les valeurs de l'anisotropie des composés ZnSe et ZnS sont respectivement présentées dans les tableaux 3.12 et 3.13.

Tableau 3.12 – Valeurs de l'anisotropie ξ en fonction de la température $T(\text{K})$ dans le ZnSe .

T ($^{\circ}K$)	MSRD \parallel	MSRD \perp	$\xi = \frac{MSRD_{\perp}}{MSRD_{\parallel}}$
20	0.0029	0.0031	1.068
70	0.007	0.018	2.571
100	0.007	0.051	7.285
150	0.014	0.104	7.428
300	0.047	0.372	7.914

Tableau 3.13 – Valeurs de l'anisotropie ξ en fonction de la température $T(\text{K})$ dans le ZnS.

T ($^{\circ}K$)	MSRD \parallel	MSRD \perp	$\xi = \frac{MSRD_{\perp}}{MSRD_{\parallel}}$
20	0.003	0.012	4.439
70	0.003	0.013	4.523
100	0.003	0.016	5.460
150	0.003	0.021	6.421
300	0.005	0.038	7.782

L'anisotropie d'un matériau, telle qu'elle est évaluée par le paramètre ξ , reflète sa dépendance directionnelle des propriétés physiques. Dans le cas des composés ZnSe et ZnS, le tableau 15 présente les valeurs de ξ en fonction des couches de coordination correspondant aux seuils K de Se ou S et Zn. Une conclusion claire peut être tirée de ces données : ξ n'atteint jamais la valeur de 1, indépendamment de la couche de coordination et de l'atome absorbeur (Zn ou Se).

Cette observation indique de manière définitive que les composés ZnSe et ZnS sont anisotropes. En effet, un matériau est considéré comme parfaitement isotrope lorsque ξ est égal à 1, ce qui signifie que ses propriétés physiques sont indépendantes de la direction dans laquelle elles sont mesurées. Dans le cas des ZnSe et ZnS, les valeurs différentes de 1 pour ξ démontrent clairement que leurs propriétés varient en fonction de la direction cristallographique.

L'anisotropie des composés ZnSe et ZnS peut être attribuée à plusieurs facteurs. Tout d'abord, la structure cristalline de ces composés, qui est basée sur un arrangement particulier des atomes de zinc et de soufre ou sélénium, peut engendrer des variations directionnelles des propriétés physiques. De plus, les liaisons chimiques spécifiques entre les atomes contribuent également à l'anisotropie observée. Les interactions entre les atomes de zinc et les atomes de soufre ou de sélénium peuvent être différentes selon la direction, ce qui entraîne des différences dans les propriétés du matériau.

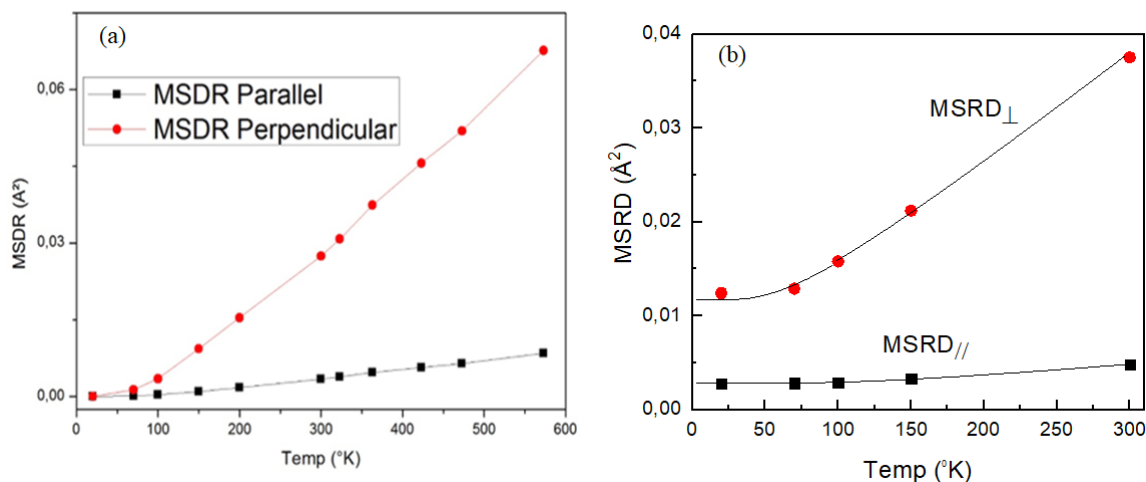


Figure 3.26 – MSDR parallèle et perpendiculaire des composés (a) ZnSe, (b) ZnS, obtenus pour la première couche de coordination au seuil K du Se en fonction de la température.

Les figures 3.27 a et 3.27 b présentent les résultats de l'analyse MS DR parallèle et perpendiculaire du ZnSe ou ZnS à la première couche de coordination du seuil K du Se en fonction de la température dans la plage [20, 573]. La figure 3.28 met en évidence une variation plus prononcée de la MS DR en fonction de la température dans le plan perpendiculaire par rapport au plan parallèle de la structure du ZnSe, ce qui témoigne de sa nature anisotrope. L'évaluation de l'anisotropie, présentée sur la figure 3.28, révèle une anisotropie élevée dans le ZnSe à basses températures, qui se stabilise à une température de référence de 300 K.

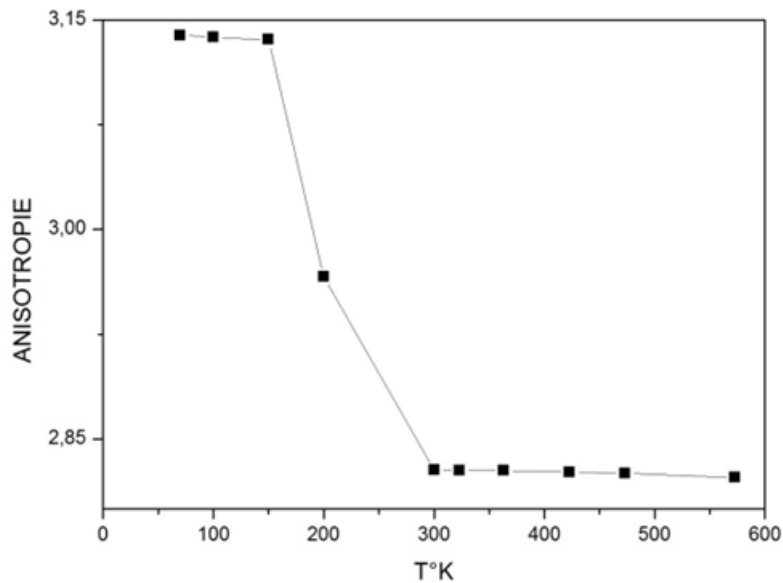


Figure 3.27 – Anisotropie au sein du ZnSe pour la première couche de coordination au seuil de K du Se en fonction de la température dans la plage [20, 573]

En comparaison avec d'autres semi-conducteurs binaires tels que le GaAs, le CdSe, le CdTe, le ZnS, le CuCl et l'InP, les semi-conducteurs simples, bien qu'ils n'aient pas de polarité nette, ont tendance à avoir une anisotropie plus faible. Cependant, le ZnSe se distingue des autres semi-conducteurs binaires étudiés en présentant une anisotropie relativement élevée dans sa première couche de coordination du seuil K du Se à 300 K. En outre, le ZnSe est moins ionique que le CdSe, le CdTe et le ZnS. La nature ionique des liaisons chimiques d'un matériau se réfère au transfert d'électrons entre les atomes. Ainsi, le ZnSe présente une polarité inférieure par rapport au ZnS, comme illustré sur la figure 3.29, avec une valeur estimée de 2,32 pour son anisotropie.

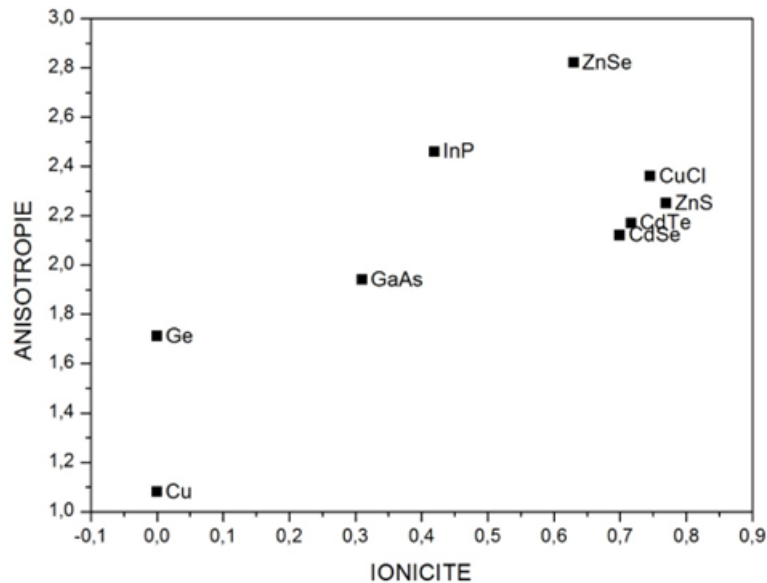


Figure 3.28 – Anisotropie des composés semi-conducteurs simples et binaires à 300°k en fonction de l'ionicité.

3.5 Conclusion

Les propriétés électroniques du ZnSe et du ZnS ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des pseudo-potentiels projetés sur les ondes planes (PAW). Les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation généralisée du gradient (GGA) avec la variante GGA-PBEsol. Les paramètres de coupure (Cut-off) et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin ont été optimisés pour obtenir des résultats cohérents. Les propriétés électroniques, y compris la structure des bandes et la densité d'états électronique, ont été calculées à l'aide du code de calcul PWSCF.

Les résultats ont montré que les densités d'états totale et partielle des composés ZnSe et ZnS sont caractérisées par une forte hybridation des états 3p-Zn, 3p-Se et 2p-S près du niveau de Fermi. Cela se traduit par la présence de pics prononcés dans les courbes de la densité d'états projetée (PDOS) près de l'énergie du niveau de Fermi. Les orbitales 3p du zinc (Zn) ont été identifiées comme les principales contributrices aux sites de conduction dans ces composés.

Les propriétés des bandes électroniques ont montré un alignement vertical entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point de haute symétrie Γ , ce qui indique que les composés ZnSe et ZnS ont une bande interdite directe. Les propriétés thermiques des composés ZnSe et ZnS ont été examinées par la spectroscopie EXAFS. Les cumulants (C1, C2

et C3) obtenus ont montré une dépendance croissante avec la température, indiquant une forte vibration thermique de ces composés. Le facteur Debye-Waller (DW) a également montré une corrélation positive avec la température, ce qui reflète la réduction du désordre thermique dans le système. En somme, l'étude des propriétés électroniques et thermiques des composés ZnSe et ZnS a fourni des informations essentielles sur la structure des bandes, la densité d'états électronique et les vibrations thermiques de ces matériaux semiconducteurs. Ces connaissances sont importantes pour comprendre et concevoir des dispositifs optoélectroniques et semi-conducteurs basés sur ces composés.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons utilisé une approche combinée de la méthode *ab-initio*, de la diffraction des rayons X (DRX) et de la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) pour examiner les propriétés électroniques et thermiques des composés semiconducteurs de type II-VI. L'objectif principal de cette recherche était de mieux comprendre la structure, les bandes interdites, l'anisotropie et les propriétés thermiques de ces matériaux afin de contribuer au développement de dispositifs plus performants et stables dans les domaines de l'énergie et des TIC. Pour mener cette étude, il était essentiel de commencer par des études structurales de ces composés. Ainsi, les diffractogrammes de ZnSe et ZnS à 300 K, obtenus par raffinement Rietveld, ont montré que le spectre expérimental était bien reproduit, ce qui nous a permis d'extraire les paramètres liés à la structure cristalline. Ces paramètres indiquent que les composés ZnSe et ZnS ont une structure cubique de type zincblende, avec une classe de Laue de $m - 3m$ et un groupe ponctuel de $F\bar{4}3m$ dans le réseau de Bravais F. Ces résultats confirment la structure cubique à faces centrées de ces composés. Les paramètres de maille raffinés sont respectivement de $5,6732 \pm 0,02\text{\AA}$ pour le ZnSe et de $5,4032 \pm 0,02\text{\AA}$ pour le ZnS. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature.

Pour étudier les propriétés électroniques, nous avons utilisé une approche de calcul *ab-initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en combinant la méthode des pseudo-potentiels (PP). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues de manière auto-consistante en utilisant la méthode des atomes projetés sur les ondes (PAW) proposée par Blochl et implémentée dans le code Quantum ESPRESSO. Dans le traitement de l'échange et de la corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec la variante GGA-PBEsol. Nos calculs ont nécessité un choix approprié de l'énergie de coupure et un échantillonnage adéquat des points k dans la première zone de Brillouin afin d'assurer une convergence précise de l'énergie totale pour les différentes structures des composés. En analysant les résultats obtenus grâce aux choix effectués et à l'utilisation de la méthode de la DFT, il a été constaté que les bandes électroniques de ZnSe et ZnS présentent un alignement spécifique. Plus précisément, le point de haute symétrie Γ a été identifié comme le lieu où se trouve à la fois le niveau d'énergie le plus bas de la

bande de conduction et le niveau d'énergie le plus élevé de la bande de valence, également connu sous le nom de bande interdite (ou "gap" en anglais). Cette configuration particulière indique que ZnSe et ZnS sont des matériaux à gap direct, ce qui signifie que la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction se produit plus facilement à ce point précis de haute symétrie. Les valeurs de ces bandes interdites étaient de 1,18 eV pour le ZnSe et de 2,02 eV pour le ZnS, proches des valeurs de la littérature. Cependant, ces valeurs étaient inférieures par rapport à celles rapportées par d'autres expériences (2,7 eV pour le ZnSe [123], 3,68 eV pour le ZnS [124] à température ambiante), ce qui pourrait être dû aux approximations utilisées dans la méthode ab-initio ou aux conditions spécifiques de l'expérience. L'analyse des densités de charges dans la phase de zincblende nous a renseignés sur la nature des liaisons chimiques de nos composés, montrant que le caractère ionique est plus prononcé dans le ZnS que dans le ZnSe. Dans ces composés, la bande de conduction est principalement constituée de Zn, tandis que les bandes de valence sont principalement constituées de Se et de S.

En ce qui concerne les propriétés thermiques des composés binaires, la formule de la fonction $\chi(k)$, qui est la base de la technique EXAFS, a été établie en utilisant des approximations semi-classiques, la rétrodiffusion, les diffusions inélastiques et la prise en compte des effets de la température à travers le facteur de Debye-Waller (σ). La théorie des cumulants a été présentée pour les systèmes fortement désordonnés, permettant de déterminer des paramètres essentiels tels que σ et la distance interatomique. Les méthodes du rapport d'amplitudes et de différence de phases ont été utilisées avec les composés ZnSe et ZnS à 20 K comme composés de référence. En ajustant les fonctions du logarithme du rapport d'amplitudes et de la différence de phases à l'aide d'une fonction polynomiale, on obtient respectivement les cumulants pairs et impairs de la première couche de coordination des composés ZnSe et ZnS. On observe que lorsque la distance interatomique et la température augmentent, l'amplitude du spectre de la transformée de Fourier décroît. L'analyse des cumulants permet de comprendre la dynamique vibrationnelle et l'expansion thermique dans le ZnSe et ZnS. Une forte dépendance thermique des cumulants a été observée. Le premier cumulant, C1, décrit les effets thermiques de la liaison interatomique Zn-Se et Zn-S. À basse température, on remarque une faible expansion thermique due aux vibrations

perpendiculaires. Un grand écart a été obtenu et justifié par la présence des vibrations thermiques perpendiculaires. Les fréquences parallèle et perpendiculaire ont été déterminées en ajustant le modèle d'Einstein aux valeurs relatives du deuxième cumulant, C_2 . Ces fréquences ont permis d'évaluer le rapport entre les vibrations thermiques perpendiculaires et parallèles. Les degrés de désordre obtenus pour les composés ZnSe (2,82) et ZnS (2,32), indiquent que l'anisotropie est plus importante dans une direction spécifique (MDRS Perpendiculaire). De même, les pics de Bragg montrent une intensité plus élevée pour le plan (111). Ce qui témoigne de la prise en compte de cette anisotropie lors des applications de ces matériaux. L'étude de C_3 complète la description de l'expansion thermique menée par le premier cumulant en tenant compte des effets quantiques et de la contribution de l'expansion thermique de l'asymétrie du potentiel.

Cependant, il est important de noter que cette étude présente certaines limites, telles que les approximations de la méthode *ab-initio* et les conditions spécifiques des expériences. Par conséquent, il est recommandé de poursuivre les recherches en utilisant des approches plus avancées et en tenant compte d'autres facteurs pouvant influencer les propriétés des composés de type II-VI à structure zincblende.

En conclusion, l'étude que nous avons menée a contribué à une meilleure compréhension des propriétés électroniques et thermiques des composés semi-conducteurs de type II-VI à structure zincblende. Les résultats obtenus offrent des informations précieuses pour le développement de nouveaux matériaux et de dispositifs plus performants dans les domaines de l'électronique, de l'énergie et de l'optique. Cependant, il est nécessaire de mener des recherches supplémentaires, notamment en explorant les possibilités de dopage de ces matériaux, afin de surmonter les limites actuelles et d'exploiter pleinement leur potentiel. Ces travaux pourraient contribuer à améliorer les performances des composants électroniques, à optimiser les systèmes d'énergie renouvelable et à faire progresser les technologies optiques.

Publication issue de la Thèse

Brad Harris Tchuigoua, Bridinette Thiodjio Sendja, Jeannot Mane Mane, Giuliana Aquilanti and Jasper Rikkert Plaisier. (2020). *EXAFS study of the temperature dependence of the Debye –Waller factor in ZnSe zincblende compound*. Phys. Scr. 95 045704.

Références Bibliographiques

- [1] Ma, Y., John, S. T., & Klug, D. D. (2003). *Pressure-induced phonon instabilities in copper chloride*. Physical Review B, 67(14), 140301J.
- [2] Touloukian, Y. S., Kirby, R. K., Taylor, R. E., & Desai, P. D. (1977). *Thermophysical Properties of Matter*. Vol. 13. New York, NY : Plenum.
- [3] Hennion, B., Moussa, F., Pepy, G., & Kunc, K. (1971). *Normal modes of vibrations in ZnSe*. Physics Letters A, 36(5), 376-378.
- [4] Lu, G., An, H., Chen, Y., Huang, J., Zhang, H., Xiang, B., Zhao, Q., Yu, D., & Du, W. (2005). *J. Crystal Growth*, 274, 530-535.
- [5] Nesheva, D., Šćepanović, M., Aškračić, S., Levi, Z., Bineva, I., Popović, Z. (2009). *Raman scattering from ZnSe nanolayers*. Acta Physica Polonica A, 116(1), 75-77.
- [6] Vaccari, M., & Fornasini, P. (2006). *Einstein and Debye models for EXAFS parallel and perpendicular mean-square relative displacements*. Journal of Synchrotron Radiation, 13(4), 321-325.
- [7] Thiodjio Sendja, B. (2011). *Etude par GISAXS des corrélations et de la texture des nanotubes de carbone et par EXAFS de l'expansion thermique dans le CdSe*. Thèse de l'Université de Yaoundé 1.
- [8] Seminario, J. M. (1996). *Recent developments and applications of modern density functional theory*. Elsevier.
- [9] ADJADJ, A. E. (2016). *Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages $CaxZn_{1-x}O$ et $CaxZn_{1-x}S$ par la méthode ab-initio FP-LMTO*. Thèse de doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès.
- [10] Sendja, B. T., Kamgne, D. T., Aquilanti, G., Olivi, L., Plaisier, J. R. (2018). *Low-range thermal investigation of zincblende-type ZnS by combined extended X-ray absorption fine structure and X-ray diffraction techniques*. Physica B : Condensed Matter, 545, 481-490.

- [11] Abdelkarim, Z. (2023). **Investigation des propriétés optoélectroniques d'un alliage semi-conducteur ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ sous l'effet du désordre**. Thèse de doctorat, faculté des sciences et de la technologie, université BBA.
- [12] Pr. Abderrafi Britel. (2019). **Cours de Cristallographie Géométrique et Cristallochimie**. <https://vdocuments.mx/cours-de-cristallographie>.
- [13] Harrison, W. A. (2012). **Structure électronique et propriétés des solides : la physique de la liaison chimique**. Courier Corporation.
- [14] Gérard, L. (2013). **Structures de semiconducteurs II-VI à alignement de bandes de type II pour le photovoltaïque** (Thèse de doctorat, Université de Grenoble).
- [15] Almladh, C. O., von Barth, U. (1985). **Résultats exacts pour les densités de charge et de spin, les potentiels de corrélation d'échange et les valeurs propres fonctionnelles de densité**. Revue physique B, 31(6), 3231.
- [16] Pereira, V. M., Neto, A. H. C., Peres, N. M. R. (2009). **Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene**. Physical Review B, 80(4), 045401.
- [17] Slater, J. C., Koster, G. F. (1954). **Simplified LCAO method for the periodic potential problem**. Physical Review, 94(6), 1498.
- [18] Car, R., Parrinello, M. (1985). **Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory**. Physical Review Letters, 55, 2471-2474.
- [19] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). **Generalized gradient approximation made simple**. Physical Review Letters, 77(18), 3865.
- [20] Authier, A. (2014). **Une découverte qui a changé le monde : la diffraction des rayons X**. Histoire des sciences, Reflets phys., N°39, 24-29.
- [21] Ferrandis, J. J., Segal, A. (2009). **L'essor de la radiologie osseuse pendant la guerre de 1914-1918**. Rhumatologie Pratique, 266, 48-50.

- [22] Ahmed, S. I., Aquilanti, G., Novello, N., Olivi, L., Grisenti, R., Fornasini, P. (2013). **Local vibrational properties of GaAs studied by extended X-ray absorption fine structure**. The Journal of Chemical Physics.
- [23] Université Paris-Saclay. (2021). **Spectroscopie d'électrons Auger et fluorescence X**. Centre Paris-Saclay. <https://iramis.cea.fr/>.
- [24] Compton, A. H. (1923). **A Quantum Theory of the Scattering of X-Rays by Light Elements**. Physical Review, 21(5), 483-502.
- [25] Laue, M. V., Friedrich, W., Knipping, P. (1912). **Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen**. Physikalische Zeitschrift, 13, 783-788.
- [26] Enguidi, F. (2022). **Physique Des Solides : Diagramme de Laue : Etude de La Structure de Réseau D'un Cristal**. <https://fr.scribd.com/document>.
- [27] Bragg, W. H., Bragg, W. L. (1915). **X rays and crystal structure**. Bell.
- [28] Doré, M. (2009). **Introduction d'une possibilité de déformation des molécules**. <https://www.esrf.fr/co>
- [29] Bragg, W. H., Bragg, W. L. (1913). **The Reflection of X-Rays by Crystals**. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 88(605), 428-438.
- [30] Friedel, G. (1913). **Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons X**. Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 157, 1533-1536.
- [31] Aronica, C., et al. (2009). **Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines**. <https://www.culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/>.
- [32] Elettra-Sincrotrone Trieste SCpA di interesse nazionale. (2023). <https://www.elettra.eu>.
- [33] Payen, E., et al. (2011). **Spectroscopie d'absorption de rayon X et catalyse hétérogène**. Réactivité de l'actualité chimique - Octobre-Novembre 2011-n°356-357.

- [34] Teo, B. K. (1981). **Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy : techniques and applications. In EXAFS Spectroscopy : Techniques and Applications.** (pp. 13-58). Springer.
- [35] Hazemann, J.L. Proux, O. (2002). **Principes de la spectroscopie EXAFS.** <https://www.esrf.fr/fr/hon>
- [36] Yokoyama, T. (1996). **Théorie et paramètres d'EXAFS.** (Vol. 2). Singapour : World Scientific.
- [37] Teo, B. K. (1986). **EXAFS : Basic Principles and Data Analysis.** Springer, New York.
- [38] Wade, A.C. (2003). **Etude du désordre thermique dans le CdSe par l'Exafs.** Thèse de Doctorat de troisième cycle. Université Cheikh Anta Diop, Sénégal.
- [39] Beni, G., Lee, P.A., Platzman, P.M. (1976). **Polarization effects in electron scattering from ion cores insolids.** Physical Review B, 13(12), 5170.
- [40] Bunker, G. (1983). **Application of the ratio method of EXAFS analysis to disordered systems.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 207(3), 437-444.
- [41] Sayers, D. E., Bunker, B. A. (1988). **Analyse des données. Absorption des rayons X : principes, applications, techniques d'EXAFS, SEXAFS et XANES.** 92, 211-253. New York : John Wiley Sons.
- [42] Fornasini, P., Monti, F., Sanson, A. (2001). **On the cumulant analysis of EXAFS in crystalline solids.** Journal of Synchrotron Radiation, 8(6), 1214-1220.
- [43] Vaccari, M., Grisenti, R., Fornasini, P., Rocca, F., Sanson, A. (2007). **Negative thermal expansion in CuCl : An extended x-ray absorption fine structure study.** Physical Review B, 75(18), 184307.
- [44] [44] Dalba, G., Fornasini, P., Grisenti, R., Purans, J. (1999). **Sensitivity of extended X-ray-absorption fine structure to thermal expansion.** Physical Review Letters, 82(21), 4240.

- [45] Fornasini, P., Beccara, S., Dalba, G., Grisenti, R., Sanson, A., Vaccari, M., Rocca, F. (2004). ***Extended x-ray-absorption fine-structure measurements of copper*** : Local dynamics, anharmonicity, and thermal expansion. *Physical Review B*, 70(17), 174301.
- [46] Dalba, G., Fornasini, P., Grisenti, R., Pasqualini, D., Diop, D., Monti, F. (1998). ***Anharmonicity effects on the extended x-ray-absorption fine structure : The case of cadmium selenide***. *Physical Review B*, 58(8), 4793.
- [47] Tröger, L., Yokoyama, T., Arvanitis, D., Lederer, T., Tischer, M., Baberschke, K. (1994). ***Determination of bond lengths, atomic mean-square relative displacements, and local thermal expansion by means of soft-x-ray photoabsorption***. *Physical Review B*, 49(2), 888.
- [48] Ferré, G. (2019). ***Étude des propriétés dynamiques du catalyseur Pt/CeO₂***. *Catalyse*. Université de Lyon, NNT :2019LYSE1323.
- [49] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz, J. (2012). ***Wein2K An Augmented Plane wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties***. Wein2K. 12.1, Release 30.08.2012.
- [50] S.Cottennier. (2002). ***Density Functional Theory and the family of (L) APW-method : a step-by-step introduction***. [http : //www.wien2k/reguser/textbook](http://www.wien2k/reguser/textbook).
- [51] Ramanathan, K., Contreras, M.A., Perkins, C.L., Asher, S., Hasoon, S., Keane, J., Young, D., Romero, M., Metzger, W., Noufi, R., Ward, J., Duda, A. (2003). ***Prog. Photovolt. Res.Appl.***, 11, 225–234.
- [52] Álvarez García, J. (2002). ***Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy***. Universitat de Barcelona.
- [53] Bachelet, G.B., Hamann, D.R., Schlüter, M. (1982). ***First-principles calculations of the electronic structure and total energy of solids using the self-consistent linearized-augmented-plane-wave method***. *Physical Review B*, 26(8), 4199.

- [54] Vanderbilt, D. (1990). ***Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism***. Physical Review B, 41(11), 7892.
- [55] Goedecker, S., Teter, M., Hutter, J. (1996). ***Separable dual-space Gaussian pseudopotentials***. Physical Review B, 54(3), 1703.
- [56] Hartwigsen, C., Goedecker, S., Hutter, J. (1998). ***Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn***. Physical Review B.
- [57] Pickett, W.E. (1989). ***Pseudopotential methods in condensed matter applications***. Computer Physics Reports, 9(3), 115-197.
- [58] Hamann, D.R., Schlüter, M., Chiang, C. (1979). ***Norm-conserving pseudopotentials***. Physical Review Letters, 43(20), 1494.
- [59] Troullier, N., Martins, J.L. (1991). ***Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations***. II. Operators for fast iterative diagonalization. Physical Review B, 43(11), 8861.
- [60] Vanderbilt, D. (1990). ***Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism***. Physical Review B, 41, 7892.
- [61] Richard, N. (2002). ***Actinides and lanthanides under pressure : the pseudopotential approach***. CEA Bruyères-le-Châtel.
- [62] Blöchl, P.E. (1994). ***Projector augmented-wave method***. Physical Review B, 50, 17953.
- [63] Kresse, G., Joubert, D. (1999). ***From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method***. Physical Review B, 59, 1758.
- [64] Stephens, P.J., Devlin, J.F., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J. (1994). ***Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields***. Journal of Physical Chemistry, 98, 11623.
- [65] Zhang, H., Zhang, H., Li, J., et al. (2018). ***First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of ZnSe***. Journal of Alloys and Compounds, 764, 811-819.

- [66] Blöchl, P. (1994). ***Projector augmented-wave method***. Physical Review B, 50, 17953.
- [67] Dal Corso, A. (1996). ***A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies***. Quantum-mechanical Ab-initio calculation of the properties of crystalline materials, 155-178. Springer.
- [68] Futura-Sciences. (2001-2023). ***Production des rayons X et leur utilisation. Les tubes à rayons X***. <https://www.futura-sciences.com/>.
- [69] Johnson, D.D. (1988). ***Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations***. Physical Review B, 38, 12807-12813.
- [70] Ambert. (2003). ***Tube de Crookes***. <http://g.vorilhon.free.fr/Tube-crooks.htm>.
- [71] Nathan. (2017). ***Accélérateurs de particules. Chapitre 8 - Lois de Newton. In Sirius Term S***. <https://sirius.nathan.fr/sirius2017/assets/c08-p-191-exercice-35/preview>.
- [72] Bessa, L. M. (2014). ***Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Modified with (9R)-9-Hydroxystearic Acid (Master's thesis)***. Alma Mater Studiorum, Università di Bologna.
- [73] Plaisier, J. R., Nodari, L., Gigli, L., San Miguel, E. P. R., Bertoncetto, R., Lausi, A. (2017). ***La ligne de diffraction des rayons X MCX chez Elettra : un cas d'étude d'analyse non destructive sur vitraux***. Acta Imeko, 6(3), 71-75.
- [74] Rietveld, H. M. (1969). ***A profile refinement method for nuclear and magnetic structures***. Journal of Applied Crystallography, 2(2), 65-71.
- [75] Garlea, O. (2019). ***Introduction to FullProf Suite and Sarah Representational Analysis***. ILL. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [76] Arcos, D., Rodríguez-Carvajal, J., Vallet-Regi, M. (2005). ***Crystal-Chemical Characteristics of Silicon-Neodymium Substituted Hydroxyapatites Studied by Combined X-ray and Neutron Powder Diffraction***. Chemistry of Materials, 17(1), 57-64.

- [77] Boultif, A., Louër, D. (2004). ***Trial and Error Method for the Automatic Indexing of Powder Diffraction Patterns - Variation of Parameters by Successive Dichotomy***. Journal of Applied Crystallography, 37, 724-731.
- [78] Chaouki, B., Souhile, B. (2017). ***Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique***. Université Frères Mentouri-Constantine 1.
- [79] Caglioti, G., Paoletti, A. T., Ricci, F. P. (1958). ***Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction***. Nuclear Instruments, 3(4), 223-228.
- [80] Pawley, G. S. (1981). ***Unit-cell refinement from powder diffraction scans***. Journal of Applied Crystallography, 14(6), 357-361.
- [81] Bouchaala, N. (2017). ***Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co***. Thèse de doctorat, Université Paris-Est-Créteil Val de Marne.
- [82] Payen, E., et al. (2011). ***Spectroscopie d'absorption de rayon X et catalyse hétérogène***. Réactivité de l'actualité chimique - Octobre-Novembre 2011-n°356-357.
- [83] Wolter, H. (1952). ***Systèmes à miroirs de Schwarzschild généralisés de réflexion optique comme dispositifs optiques pour rayons X***. Annalen der Physik, 10, 286-295.
- [84] Raoux, D., Petiau, J., Bondot, P., Calas, G., Fontaine, A., Lagarde, P., Levitz, P., Loupiau, G., Sadoc, A. (1980). ***Effet Mössbauer et techniques complémentaires : III. L'EXAFS appliqué aux déterminations structurales de milieux désordonnés***. Revue de Physique Appliquée, 15(6), 1079-1094. Société Française de Physique.
- [85] Sendja, B. T. (2009). ***Etude du comportement thermique local dans le CdTe par la technique EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)***. Thèse de Doctorat de troisième cycle, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (Sénégal).
- [86] Frenkel, A.I., Rehr, J.J. (1993). ***Thermal expansion and x-ray-absorption fine-structure cumulants***. Physical Review B, 48, 585.

- [87] Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). ***Inhomogeneous Electron Gas***. Physical Review, 136(3B), B864-B871.
- [88] Parr, R. G., Yang, W. (1989). ***Density-Functional Theory of Atoms and Molecules***. Oxford.
- [89] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). ***Generalized Gradient Approximation Made Simple***. Physical Review Letters, 77(18), 3865-3868.
- [90] Burke, K. (2012). ***Perspective on Density Functional Theory***. The Journal of Chemical Physics, 136(15), 150901.
- [91] Kushvaha, S. S., Kumar, V. (2016). ***Electronic Structure and Optical Properties of ZnSe and ZnS : A First-Principles Study***. Journal of Materials Science : Materials in Electronics, 27(5), 5170-5176. DOI : 10.1007/s10854-016-4532-7.
- [92] Kittel, C. (1958). ***Introduction à la physique de l'état solide***. Dunod.
- [93] Hay, H. (2016). ***Étude de la structure et des propriétés des polymorphes de SiO₂ et B₂O₃ par méthodes ab initio***. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- [94] Madelung, O. (1982). ***Physics of Group IV Elements and III-IV Compounds***. Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 17a.
- [95] APL Materials. (2013). ***ZnSe***. <https://next-gen-mp-1190?formula=ZnSe>.
- [96] Kittel, C., Poumellec, M., Mégy, R., Dupas, C. (1993). ***Physique de l'état solide***. Dunod.
- [97] APL Materials . (2013). ***ZnS***. <https://next-gen-mp-10695?formula=ZnS>.
- [98] Rujkorakarn, R., Nelson, A. J. (2000). ***Propriétés optiques des alliages ZnS_{1-x}Sex fabriqués par substitution isoélectronique induite par plasma***. Journal de physique appliquée, 87(12), 8557-8560. Publication AIP.
- [99] Rehr, J. J., Albers, R. C. (2000). ***Theoretical Approaches to X-ray Absorption Fine Structure***. Reviews of Modern Physics, 72(3), 621-654.

- [100] Singh, J. (1993). *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*. McGraw-Hill.
- [101] Tauc, J. (1974). *Semi-conducteurs amorphes et liquides*. Springer, New York. Chapter 4.
- [102] Zunger, A., Majewski, J. A. (2010). *Electronic Structure and Properties of Semiconductors*. Springer.
- [103] Fornasini, P., Monti, F., Sanson, A. (2001). *Sur l'analyse cumulant d'EXAFS dans les solides cristallins*. Journal du rayonnement synchrotron, 8(6), 1214-1220. Union Internationale de Cristallographie.
- [104] Thiodjio Sendja, B. (2009). *Etude du comportement thermique local dans le CdTe par la technique EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)*. Thèse de doctorat de troisième cycle, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal.
- [105] Vaccari, M., Grisenti, R., Fornasini, P., Rocca, F., Sanson, A. (2007). *Negative thermal expansion in CuCl : An extended x-ray absorption fine structure study*. Physical Review B, 75(18), 184307.
- [106] Ahmed, S. I., Aquilanti, G., Novello, N., Olivi, L., Grisenti, R., Fornasini, P. (2013). *Local vibrational properties of GaAs studied by extended X-ray absorption fine structure*. The Journal of Chemical Physics, 139(16).
- [107] Abd el All, N., Thiodjio Sendja, B., Grisenti, R., Rocca, F., Diop, D., Mathon, O., Pascarelli, S., Fornasini, P. (2013). *Évaluation de la précision des mesures EXAFS de CdTe dépendant de la température*. Journal du rayonnement synchrotron, 20(4), 603-613. Union Internationale de Cristallographie.
- [108] Fornasini, P., a Beccara, S., Dalba, G., Grisenti, R., Sanson, A., Vaccari, M., Rocca, F. (2004). *Extended x-ray-absorption fine-structure measurements of copper : Local dynamics, anharmonicity, and thermal expansion*. Physical Review B, 70(17), 174301.
- [109] Schwarzer, R., Esling, C. (2021). *Texture et anisotropie des matériaux polycristallins - Cartographie par diffraction de Kikuchi*. Editions TI.Techniques de l'Ingénieur.

- [110] Diop, D., Grisenti, R. (1995). **EXAFS Debye-Waller factor of ZnSe**. Physica B : Condensed Matter, 208, 164-166. Elsevier.
- [111] Fornasini, P., Grisenti, R. (2015). **On EXAFS Debye-Waller factor and recent advances**. Journal of Synchrotron Radiation, 22(5), 1242-1257.
- [112] Rujkorakarn, R., Nelson, A. J. (2000). **Optical properties of ZnS_{1-x}Se_x alloys fabricated by plasma-induced isoelectronic substitution**. Journal of Applied Physics, 87(12), 8557 – 8560.
- [113] Biswas, S., Kar, S. (2008). **Fabrication de nanoparticules et nanotiges de ZnS à structures cristallines cubiques et hexagonales : une approche solvothermique simple**. Nanotechnology, 19(4), 045710. Publication IOP.
- [114] Ninomiya, S., Adachi, S. (1995). **Propriétés optiques du Cd Se cubique et hexagonal**. Journal de physique appliquée, 78(7), 4681. doi :10.1063/1.359815.
- [115] Kasap, S. O., Capper, P. (2006). **Springer handbook of electronic and photonic materials**. Springer, p. 54, 327. ISBN : 978-0-387-26059-4.
- [116] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K. K. (1994). **Recommandations pour la caractérisation des solides poreux (Rapport Technique)**. Chimie pure et appliquée, 66(8), 1739-1758. De Gruyter.
- [117] Phillips, J. C. (1970). **Ionicity of the Chemical bond in crystals**. Rev. Mod. Phys., 42, 317.
- [118] Dalba, G., Fornasini, P. (1997). **EXAFS Debye-Waller factor and thermal vibrations of crystals**. Journal du rayonnement synchrotron, 4(4), 243-255. Union Internationale de Cristallographie.
- [119] Valiev, M., Bylaska, E. J., Govind, N., Kowalski, K., Straatsma, T. P., Van Dam, H. J. J., Wang, D., Nieplocha, J., Aprà, E., Windus, T. L., et al. (2010). **NWChem : A comprehensive and scalable open-source solution for large-scale molecular simulations**. Communications in

Computational Physics, 181(9), 1477-1489. Elsevier.

- [120] Dalba, G., Fornasini, P., Grisenti, R., Purans, J. (1999). ***Sensibilité de la structure fine d'absorption étendue des rayons X à la dilatation thermique.*** Lettres de révision physique, 82(21), 4240. APS.
- [121] Dalba, G., Fornasini, P., Rocca, F., Mobilio, S. (1990). ***Correlation effects in the extended x-ray-absorption fine-structure Debye-Waller factors of AgI.*** Physical Review B, 41(14), 9668. APS.
- [122] White, G. K. (1993). ***Solids : thermal expansion and contraction.*** Contemporary Physics, 34(4), 193-204. Taylor et Francis.
- [123] Lim, P. K., Brodie, D. E. (1977). ***An electronic structure for a-ZnSe.*** Canadian Journal of Physics, 55(19), 1641-1647. Presses scientifiques du CNRC Ottawa, Canada.
- [124] Borah, J. P., Barman, J., Sarma, K. C. (2008). ***Structural and optical properties of ZnS nanoparticles.*** Chalcogenide Letters, 5(9), 201-208.

Annexes

Le spectre d'absorption des rayons X (XAS)

Le spectre d'absorption des rayons X (XAS) est une technique qui permet d'étudier la structure électronique et la composition des matériaux en mesurant l'absorption sélective des photons de rayons X. Il fournit des informations sur les états électroniques, la localisation des électrons, la nature chimique des atomes et les interactions électroniques. Le XAS comprend des techniques telles que le XANES et l'EXAFS, qui permettent d'obtenir des détails sur la structure électronique et la coordination atomique. C'est une méthode largement utilisée dans divers domaines de recherche, tels que la chimie, la physique des matériaux et l'étude des catalyseurs.

La région pré-seuil

La région pré-seuil fait référence à la partie du spectre d'absorption des rayons X située juste avant le seuil d'absorption. Elle contient des informations sur les états électroniques de basse énergie et les transitions électroniques pré-seuil. L'analyse de cette région permet d'obtenir des détails sur la structure électronique locale, la valence des atomes et les interactions chimiques spécifiques. La région pré-seuil est souvent utilisée dans les techniques de spectrométrie d'absorption des rayons X, telles que le XANES, pour sonder les propriétés électroniques des matériaux.

La région XANES

La région XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) est une partie du spectre d'absorption des rayons X située près du seuil d'absorption. Elle fournit des informations détaillées sur les états électroniques de haute énergie et les transitions électroniques près du seuil. L'analyse de la région XANES permet de déterminer la valence des atomes, la structure électronique locale et les interactions chimiques spécifiques. Elle est utilisée pour étudier la composition, la réactivité chimique et les propriétés catalytiques des matériaux. La région XANES est une technique précieuse dans la caractérisation des échantillons en sciences des matériaux et en chimie.

La région EXAFS

La région EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une partie du spectre d'absorption des rayons X qui fournit des informations sur la structure atomique locale d'un matériau. Elle révèle des oscillations fines dans l'intensité des photons de rayons X absorbés, ce qui permet de déterminer les distances et les types de coordination des atomes environnants. L'analyse de la région EXAFS est utilisée pour étudier la structure cristalline, les alliages, l'adsorption de surface et les interactions atomiques dans les matériaux. Elle est couramment utilisée en science des matériaux, en chimie et en physique pour caractériser la structure à l'échelle atomique.

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

L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) est une méthode largement utilisée en physique de la matière condensée et en chimie quantique pour calculer les propriétés électroniques des matériaux. Elle repose sur l'idée que la densité électronique en un point de l'espace dépend principalement de la densité électronique locale à ce point. L'approximation de la densité locale simplifie les calculs en considérant uniquement la densité électronique locale sans tenir compte des variations spatiales à plus grande échelle. Bien que cette approximation soit relativement simple, elle a été très efficace pour prédire certaines propriétés électroniques des matériaux, notamment les énergies de liaison et les structures électroniques locales.

Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est une méthode utilisée en physique quantique pour calculer les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires. Elle consiste à traiter les électrons comme des particules non interactives, en négligeant les interactions électron-électron. L'approximation de Hartree permet de résoudre l'équation de Schrödinger de manière simplifiée en calculant la fonction d'onde électronique pour chaque électron indépendamment. Cependant,

cette approximation ne tient pas compte des corrélations électroniques, ce qui peut conduire à des résultats inexacts pour les systèmes fortement corrélés. Des améliorations telles que l'approximation de Hartree-Fock et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont souvent utilisées pour prendre en compte les effets de corrélation électronique plus précisément.

Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock est une méthode utilisée en physique quantique pour résoudre l'équation de Schrödinger des systèmes électroniques. Elle consiste à traiter les électrons comme des particules indépendantes, en prenant en compte les interactions coulombiennes moyennes entre eux. L'approximation de Hartree-Fock permet de calculer la fonction d'onde électronique en utilisant une approche auto-consistante, où chaque électron est affecté à un état orbital spécifique. Cependant, cette méthode ne tient pas compte des corrélations électroniques à longue distance, ce qui limite sa précision pour les systèmes fortement corrélés. Des méthodes plus avancées, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des corrections de corrélation, sont souvent utilisées pour améliorer les résultats.

Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est une hypothèse fondamentale en chimie quantique qui permet de simplifier le problème de la dynamique des molécules. Elle suppose que les mouvements des noyaux atomiques et des électrons peuvent être traités de manière séparée, car les noyaux sont beaucoup plus lourds et se déplacent plus lentement que les électrons. Ainsi, dans cette approximation, les mouvements des noyaux sont considérés comme statiques par rapport aux mouvements électroniques. Cela permet de résoudre l'équation de Schrödinger électronique indépendamment des positions des noyaux, simplifiant ainsi considérablement les calculs et les simulations des propriétés moléculaires.

Premier et Deuxième postulat du théorème de Hohenberg-Kohn (La densité comme une variable de base)

Le premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn stipule que la densité électronique détermine de manière unique le potentiel extérieur d'un système quantique. En d'autres termes, connaître la densité permet de déterminer le potentiel.

Le deuxième postulat affirme que chaque densité électronique correspond à un état fondamental unique, avec une énergie minimale. Ainsi, il existe une relation biunivoque entre la densité et l'état fondamental.

Ces deux postulats fondamentaux sont à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une méthode puissante en chimie quantique et en physique des matériaux pour résoudre les équations quantiques et calculer les propriétés électroniques des systèmes.

Démonstration du premier postulat

Considérons un système de N électrons non-relativistes dans un potentiel extérieur V . Dans l'approximation de Born Oppenheimer, l'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = T + V + V_{ee}. \quad (3.4)$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction électron-électron. Cette première partie du théorème montre qu'il y'a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale $n(\vec{r})$ et le potentiel extérieur V (l'interaction ions-électrons dans ce cas). La preuve est faite en deux étapes :

- a) Si V et V' sont deux potentiels différents par plus d'une constante C , ils ne conduisent pas à la même fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_0(r_1, r_2, r_3, \dots)$
- b) Si les états fondamentaux ψ et ψ' des deux Hamiltoniens H et H' sont différents, ils ne peuvent pas donner la même densité électronique $n(\vec{r})$.

Il s'ensuit de (a) pour l'état fondamental ψ associé au potentiel V et pour l'état fondamentale ψ' associé au potentiel V' :

$$\begin{cases} (T + V_{ee} + V) |\psi\rangle = E |\psi\rangle; \\ (T + V_{ee} + V') |\psi'\rangle = E' |\psi'\rangle. \end{cases} \quad (3.5)$$

En supposant que $\psi = \psi'$ on trouve :

$$(T + V_{ee} + V') |\psi\rangle = E' |\psi\rangle. \quad (3.6)$$

Ce qui donne immédiatement $V = V' + C$, et cela est en contradiction avec la supposition donnée en (a). En utilisant maintenant le principe variationnel dans le cas de (b) on peut démontrer que si $\psi \neq \psi'$ cela implique que $n(\vec{r}) = n'(\vec{r})$. Si ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental associée avec H alors :

$$E = \langle \psi | H | \psi' \rangle \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle = E' + \int \int [v(r) - v'(r)] dr. \quad (3.7)$$

Si maintenant ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental associé à H' alors :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V' - V | \psi' \rangle = E' + \int \int [v(r) - v'(r)] dr \quad (3.8)$$

L'addition de (1.25) et (1.26) en supposant que $n(r) = n'(r)$ conduit à la contradiction :

$$E + E' < E + E'. \quad (3.9)$$

D'où on conclut que $n(r) \neq n'(r)$, ce qui implique qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale, la fonction d'onde et le potentiel. Par conséquent chaque observable du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique donnée par :

$$\langle \psi[n] | O | \psi[n] \rangle = O[n]. \quad (3.10)$$

Démonstration du deuxième postulat

Dans la première partie du théorème de Hohenberg-Kohn, on a montré que ψ est une fonctionnelle de la densité, et par suite \hat{T} et \hat{V} le sont aussi, alors Hohenberg et Kohn ont défini la fonctionnelle :

$$F[n(r)] = \langle \psi[n] | T + V_{ee} \psi[n]. \quad (3.11)$$

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)]. \quad (3.12)$$

Qui est une fonctionnelle universelle, vraie pour n'importe quel nombre de particules et n'importe quel potentiel extérieur $V_{ext}(r)$. A l'aide de cette fonctionnelle, ils définissent pour un potentiel donné, la fonctionnelle d'énergie :

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n(r)]. \quad (3.13)$$

On va voir maintenant à travers le principe variationnel que le minimum de $E[n(r)]$ est obtenu pour la valeur fondamentale exacte de la densité $n(r)$. Soit $\psi(r)$ la fonction d'onde de l'état fondamental, par le principe variationnel de Reileigh-Ritz, on a :

$$F[n(r)] = \langle \psi | H | \psi' \rangle = F[n'(r)]. \quad (3.14)$$

Donc le minimum de l'énergie est établi par rapport à toutes les densités $n'(r)$ associées avec d'autres potentiels extérieurs $V'(r)$, d'où la deuxième partie du théorème : « Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n(r)]$ peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un $V_{ext}(r)$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $n(r)$, et la densité $n(r)$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte ».

Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch est un résultat fondamental en physique des solides qui décrit les propriétés électroniques des matériaux périodiques. Il affirme que dans un cristal périodique, les fonctions d'onde électroniques peuvent être exprimées comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde

périodiques et de termes d'enveloppe. Cela signifie que les propriétés électroniques des matériaux à l'échelle macroscopique peuvent être décrites en utilisant des solutions périodiques à petite échelle, appelées fonctions de Bloch. Ce théorème est essentiel pour comprendre des phénomènes tels que la conductivité électrique, les bandes d'énergie électronique et la structure électronique des solides cristallins.

La Zone de Brillouin

La zone de Brillouin est une construction géométrique utilisée en physique des solides pour étudier les propriétés électroniques des matériaux cristallins. Elle représente la première zone de Brillouin, qui est une cellule de Wigner-Seitz dans l'espace réciproque. La zone de Brillouin contient des informations sur la périodicité du réseau cristallin et les symétries associées. Elle est utilisée pour décrire les bandes d'énergie électronique dans les solides, déterminer les directions de dispersion des électrons et analyser les transitions électroniques permises. La zone de Brillouin est souvent utilisée pour calculer les propriétés électroniques des matériaux en utilisant des méthodes telles que la théorie des bandes et la fonctionnelle de la densité. Elle joue un rôle crucial dans la compréhension des propriétés électroniques et des phénomènes de transport dans les solides cristallins.

Succès et limite de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode largement utilisée en chimie quantique et en physique des matériaux pour calculer les propriétés électroniques des systèmes. Elle présente de nombreux succès, notamment sa capacité à prédire avec précision les structures moléculaires, les énergies de liaison et les propriétés électroniques des matériaux. De plus, la DFT est relativement efficace en termes de coût computationnel par rapport à d'autres approches plus complexes.

Cependant, la DFT présente également certaines limites. Elle incorpore des approximations, notamment l'approximation de l'échange-correlation, qui peut conduire à des erreurs systématiques. De plus, la DFT n'inclut généralement pas les effets de la dynamique électronique et des corrélations.

lations électroniques à courte distance, ce qui limite sa capacité à traiter les systèmes fortement corrélés. Des développements théoriques plus avancés, tels que les méthodes de la DFT hybride et de la DFT à corrélation électronique avancée, ont été proposés pour surmonter ces limites et améliorer la précision des calculs.

Dans l'ensemble, bien que la DFT ait connu un grand succès et soit devenue un outil essentiel dans la recherche en science des matériaux et en chimie quantique, il est important de reconnaître ses limites et de prendre en compte les approximations inhérentes lors de l'interprétation des résultats.

Approches Correctifs de la DFT

Les approches correctives de la DFT sont des méthodes développées pour améliorer les limitations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces approches visent à corriger les approximations de l'échange-correlation de la DFT, qui peuvent entraîner des erreurs systématiques dans les calculs.

Une approche courante est la DFT à correction de dispersion, qui prend en compte les interactions de dispersion négligées par la DFT standard. Cela permet de mieux représenter les interactions faibles entre les molécules et les matériaux.

Une autre approche est la DFT hybride, qui combine la DFT avec des fonctionnelles de corrélation électronique plus précises. Cela permet de traiter les systèmes avec une meilleure description des interactions électroniques à courte distance.

La DFT avec fonctionnelle à énergie cinétique généralisée (GGA) est une autre approche corrective qui améliore la description des gradients de densité électronique. Cela permet de mieux représenter les propriétés structurales et électroniques des systèmes.

Enfin, la DFT à fonctionnelle auto-interaction corrigée (CISA) vise à corriger les erreurs liées à l'auto-interaction électronique, qui peut conduire à des résultats incohérents pour les systèmes avec des électrons localement désaccouplés.

Ces approches correctives de la DFT ont été développées pour améliorer la précision des calculs et élargir l'applicabilité de la DFT dans divers domaines de la science des matériaux et de la chimie

quantique.

Méthode APW (Augmented Plane Wave)

La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave - APW) est une approche utilisée en physique des solides pour calculer les propriétés électroniques des matériaux. Elle combine les avantages des ondes planes et des fonctions d'onde locales pour décrire les états électroniques. Dans cette méthode, les ondes planes sont utilisées pour représenter les électrons dans les régions interstitielles du cristal, tandis que des fonctions d'onde locales sont utilisées pour décrire les électrons près des noyaux atomiques.

Les ondes planes augmentées sont construites en ajoutant des fonctions d'onde locales dans les régions où les ondes planes ne sont pas suffisantes. Cela permet d'obtenir une description plus précise des états électroniques près des noyaux atomiques.

La méthode APW offre une grande flexibilité pour traiter différents types de structures cristallines et d'interfaces. Elle permet également de prendre en compte les effets de la relaxation des noyaux atomiques.

Cependant, la méthode APW nécessite un nombre important de paramètres et de calculs, ce qui la rend plus coûteuse en termes de temps et de ressources computationnelles que d'autres méthodes plus simplifiées. De plus, elle peut être plus complexe à mettre en œuvre et nécessite une expertise technique approfondie.

En résumé, la méthode APW est une approche puissante pour calculer les propriétés électroniques des matériaux, offrant une description précise des états électroniques à la fois dans les régions interstitielles et près des noyaux atomiques. Cependant, son utilisation peut être plus exigeante en termes de calculs et de paramètres.

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave - FP-LAPW) est une approche avancée utilisée en physique des solides pour calculer les propriétés électroniques des matériaux. Elle combine les concepts de la méthode des ondes planes augmentées (APW) et de la méthode linéarisée (LAPW) pour obtenir des résultats précis. Dans la méthode FP-LAPW, les ondes planes augmentées sont utilisées pour représenter les électrons dans les régions interstitielles, tandis que des fonctions d'onde locales linéarisées sont employées pour décrire les électrons près des noyaux atomiques. Cette combinaison permet une description précise des états électroniques dans tout le cristal.

La méthode FP-LAPW tient compte des potentiels coulombiens et des relaxations des noyaux atomiques de manière plus précise que les méthodes conventionnelles. Cela permet de prendre en compte les effets de la structure électronique et de la géométrie du cristal de manière plus réaliste.

La méthode FP-LAPW offre une grande précision pour les calculs de bandes d'énergie, les densités d'états électroniques, les propriétés magnétiques et les propriétés de transport des matériaux.

Cependant, la méthode FP-LAPW est plus complexe à mettre en œuvre et nécessite des ressources computationnelles plus importantes en raison du nombre plus élevé de paramètres et de la nécessité de résoudre des équations linéaires pour obtenir les fonctions d'onde.

En résumé, la méthode FP-LAPW est une approche sophistiquée pour calculer les propriétés électroniques des matériaux, offrant une précision élevée grâce à la combinaison des ondes planes augmentées et des fonctions d'onde locales linéarisées. Cependant, son utilisation nécessite une expertise technique approfondie et des ressources computationnelles plus importantes.

sphères Muffin-Tin (MT)

Les sphères Muffin-Tin (MT) sont une approche utilisée en physique des solides pour représenter la géométrie des atomes dans le cadre de calculs électroniques. Dans cette méthode, les

atomes sont approximés par des sphères vides, appelées sphères Muffin-Tin, qui englobent le noyau atomique et une région interstitielle.

Les sphères Muffin-Tin permettent de décrire de manière réaliste les interactions électroniques près des noyaux atomiques, tout en simplifiant le calcul numérique en divisant l'espace en régions sphériques.

Dans cette approche, les fonctions d'onde électroniques sont développées à l'intérieur des sphères Muffin-Tin en utilisant des fonctions de base appropriées, tandis que dans les régions interstitielles, des ondes planes sont utilisées.

Les sphères Muffin-Tin facilitent le calcul des propriétés électroniques des matériaux, telles que les énergies de bande, les densités d'états électroniques et les propriétés de transport.

Cependant, cette méthode présente des limitations, notamment l'approximation de la forme sphérique des atomes, qui peut entraîner des erreurs dans la description des interactions électroniques complexes. Des améliorations, telles que l'utilisation de multiples sphères pour représenter un seul atome ou l'introduction de corrections pour tenir compte des effets non sphériques, ont été proposées pour surmonter ces limitations.

Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions U_l , et $\frac{dU_l}{dr}$, sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la

bande a le même l .

Construction des fonctions radiales

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), les énergies de linéarisation (ou énergies de Fermi) jouent un rôle crucial dans la description des états électroniques. Elles déterminent les occupations électroniques des états dans le calcul des propriétés des matériaux.

Les énergies de linéarisation sont utilisées pour définir les fonctions d'onde locales linéarisées à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) près des noyaux atomiques. Ces fonctions d'onde locales linéarisées sont ensuite utilisées pour calculer les potentiels coulombiens et résoudre les équations linéaires dans la méthode FP-LAPW.

Les énergies de linéarisation sont également utilisées pour déterminer les contributions des ondes planes augmentées aux propriétés électroniques, telles que les densités d'états électroniques et les structures de bande d'énergie.

Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} ,

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont des paramètres utilisés pour décrire les fonctions d'onde électroniques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) et dans les régions interstitielles.

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés en résolvant les équations linéaires qui résultent de l'expansion des fonctions d'onde électroniques en termes de fonctions de base appropriées, telles que les harmoniques sphériques.

Les coefficients A_{lm} représentent les amplitudes des ondes planes augmentées dans les régions interstitielles, tandis que les coefficients B_{lm} représentent les amplitudes des fonctions d'onde locales linéarisées à l'intérieur des sphères MT près des noyaux atomiques.

La résolution des équations linéaires pour déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} est généralement effectuée de manière itérative dans la méthode FP-LAPW.

Une fois que les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, ils sont utilisés pour construire les

fonctions d'onde électroniques et les potentiels coulombiens nécessaires pour calculer les propriétés électroniques des matériaux.

PAPER

EXAFS study of the temperature dependence of the Debye–Waller factor in ZnSe zincblende compound

To cite this article: Brad Harris Tchuigoua *et al* 2020 *Phys. Scr.* **95** 045704

View the [article online](#) for updates and enhancements.

EXAFS study of the temperature dependence of the Debye–Waller factor in ZnSe zincblende compound

Brad Harris Tchuigoua¹, Bridinette Thiodjio Sendja² ,
Jeannot Mane Mane², Giuliana Aquilanti³  and Jasper Rikkert Plaisier³

¹ University of Yaounde I, Faculty of Science, Department of Physics, Yaounde, Cameroon

² University of Yaounde I, National Advanced School of Engineering, Department of Mathematic and Physical Science, Yaounde, Cameroon

³ Elettra–Sincrotrone; Trieste, Basovizza, Italy

E-mail: sbridine@yahoo.fr

Received 3 June 2019, revised 22 December 2019

Accepted for publication 3 January 2020

Published 17 February 2020



CrossMark

Abstract

In this work, we investigate the temperature dependence of the Debye–Waller (DW) factor in a zincblende-type ZnSe crystal. For this purpose, we measured the extended x-ray absorption fine structure spectra at the Zn and Se K edges in the temperature range of 20–573 K. The DW factor can be described by two different models namely Einstein correlated model and Debye correlated model. The parallel and perpendicular DW factors, the Einstein parameters and Debye temperature are determined and discussed. The temperature dependence of the DW factor of the first, second and third bond distances corresponding to each edge are presented and discussed in terms of vibrational motion. The Einstein frequencies are compared to the vibrational densities of states. The vibrational motion of the first and second coordination shells are affected by the vibrational modes below the energy of the transverse optic modes and around the energy of the transverse acoustic modes, respectively. The DW factor extracted for each shell is influenced by different parts of the phonon spectrum.

Keywords: Debye–Waller factor, ZnSe, EXAFS, Debye temperature, Einstein frequencies

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

1. Introduction

Zinc selenide (ZnSe) is one of the most important group II–VI semi-conductor with direct wide band gaps of 2.7 eV at room temperature [1]. It crystallizes in two different crystallographic structures namely zinc-blende and wurtzite [2]. It has a great potential for various applications in optoelectronic devices [3], sprintonics [4], energy up-conversion and terahertz generation [5]. Moreover, because of its promising opto-electrical and electrical properties [6, 7], it has been widely investigated by various authors [8–13]. Nanoparticles ZnSe in the forms of nanowires, nanoribbons, nanoneedles and nanorods have been critically investigated on *in situ* synthesized ZnSe seeds [14–16].

Characterization techniques such as scanning electron microscopy, transmission electron microscopic, energy-dispersive x-ray, x-ray diffraction (XRD) and Raman

scattering are mostly used to examine the lattice dynamics electronic and optical properties including dielectric properties, thermal expansion, thermal and electrical conductivity, diffusion mechanism and phase change phenomena [12, 17–22]. However, a very few studies have been dedicated to x-ray absorption spectroscopy (XAS) technique to investigate the electronic and dynamic properties of ZnSe [23–25]. The better understanding of all properties of this material leads to its most use for various applications. Therefore, XAS by means of extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) appears as one of the good contributors to investigate the vibrational and local dynamic properties related to the thermal motion of such system. EXAFS was widely used to study the local dynamic properties related to the anisotropy in such materials [26–30]. It is known that the mean square relative displacement (MSRD) or Debye–Waller (DW) factor of nearest-neighbor atoms

allowing the investigation of the local vibrational properties can be directly obtained from EXAFS signal [31]. Some years ago, many authors have used EXAFS technique to investigate some compounds with diamond or zincblende structure such as Ge [26], CuCl [27], CdTe [28, 30], GaAs [29] and ZnS [32], which undergo an isotropic negative thermal expansion within limited low-temperature intervals: like ZnSe [33]. Recently, a correlation between EXAFS technique and phonon theory has been established [28, 29, 34]. The temperature-dependent and thermal vibrations of DW factor in some binary compounds has also been examined by various authors [29, 35–37]. However, to the best of our knowledge, except the work done by Diop and Grisenti [36], no other studies based on the investigation of the temperature dependence of DW in ZnSe using EXAFS technique have been carried out.

In the present study, through EXAFS technique, we investigate the temperature dependence of the DW factor in ZnSe crystal. The measurement was done in the temperature range 20–573 K. On the one hand, we perform the analysis within Einstein and Debye models using cumulant based on the ratio method in order to determine the Einstein and Debye parameters. On the other hand, we use single scattering and plane-wave approximation to evaluate the DW factor since multiple scattering contribution was found negligible elsewhere [36]. The Einstein frequencies of the first coordination shells will be compared to the calculated phonon density of state (DOS) that can allow an accurate and a self-consistent evaluation of the experimental results in order to understand the vibrational motion of the system. The results of ZnSe which the well-known pure system is of interest add new contribution in the series of the studied binary compounds. Therefore, we focus on the following points in this study:

- (1) The investigation of the effects of temperature on the DW factor which is of interest since it contributes to a better understanding of the lattice vibrations in binary compounds.
- (2) A deeper understanding of the ZnSe pure structure is necessary to investigate the nanowires, nanoribbons, nanoneedles, nanorods and nanotubes built from this compound.
- (3) The determination of Einstein and Debye parameters which add new contribution to the quantitative evaluation of the correlations in the vibrational motion.
- (4) EXAFS technique which gives the opportunity to conduct a consistent and accurate evaluation of the experimental EXAFS results given that the analysis of both edges Zn and Se is possible. Similar investigations were carried out in GaAs [29] and CdTe [38].
- (5) The validity of the fitting models in such compounds which is mandatory for a comprehensive study of their pure structure.

EXAFS data of ZnSe were collected at the Zn and Se K edges in ZnSe in the temperature range of 20–573 K at the XAFS beamline [39] of ELETTRA Synchrotron (Trieste, Italy). The second section is dedicated to a theoretical

background on DW factor whereas the third section presents the experimental method and EXAFS data analysis procedure. The fourth section is focused on the results and discussion.

2. Theoretical background on DW factor

The DW or DW factor $e^{-wf(k)}$ for a given scattering path of total distance $2r_j$ is defined through the exponential function considering the thermal and configurational average of the oscillatory part of the EXAFS signal:

$$\langle e^{i2kr_j} \rangle = e^{ikR_j} e^{-W_j(k)}, \quad (1)$$

where j corresponds to the j th scattering path, $W_j(k)$ expresses the DW factor considered in the harmonic approximation as a Gaussian by $W_j(k) = 2k^2\sigma_j^2$, where σ_j^2 is the mean square variation in the effective distance $R_j = r_j$ given in the standard EXAFS equation [40, 41].

In the cumulant approach [26, 30, 34], the DW factor is described by the second cumulant C_2^* that gives information averaged over the N pairs of atoms of the different back-scattering coordination shell.

In most cases, σ^2 is the sum of the two components related to static and dynamic contributions. Assuming that the static component is neglected in the harmonic approximation, the second cumulant for a given atomic pair is:

$$C_2^* \approx \langle \Delta u_{j//}^2 \rangle + \frac{1}{4R^2} \{ \langle \Delta u_{\perp}^4 \rangle - (\Delta u_{\perp}^2)^2 \}, \quad (2)$$

where the first term is the parallel MSRD $\langle \Delta u_{j//}^2 \rangle$ and the second term is the variance or the distribution $\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle$ divided by $4R^2$ which is generally negligible.

In the Einstein correlated model [34, 42], the DW factor is a function of temperature T and is given by the following formula:

$$\sigma_E^2(T) = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E} \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT}\right), \quad (3)$$

where, the subscript $\ll E \gg$ stands for Einstein, μ is the reduced mass of the atom pair (a and b), $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ with h the Planck constant, k is the wave number and $\omega_E = 2\pi\nu_E$ is the Einstein frequency of a particular coordination shell. It is generally determined by the best-fitting Einstein correlated model and is directly linked to an effective parallel force constant as given below:

$$k_{j//} = \mu(\omega_{j//})^2 \text{ with } \omega_{j//} = \omega_E. \quad (4)$$

The interaction strength is evaluated by the effective force constant $k_{j//}$. Thus $\omega_{j//}$ is the response to the interaction force. In the Einstein model, the atomic pair is considered as a single quantum oscillator and the contributions of all normal modes is Einstein-like only in the high temperature limit [34]. Sanson *et al* [43] have evaluated for various crystalline structure, the discrepancy between the MSRD determined from the Einstein model and from the lattice dynamic method. The perpendicular MSRD can be also written in this model

as follow:

$$\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle = \frac{\hbar}{\mu\omega_{\perp}} \coth\left(\frac{\hbar\omega_{\perp}}{2kT}\right). \quad (5)$$

It can be seen that the formula for parallel and perpendicular MRSDs are different for the factor $1/2$, but also for the value of Einstein frequency: this value defines the temperature behaviour. Equation (5) can be used to obtain the perpendicular Einstein frequency, connected through the following equation to the effective perpendicular force constant k_{\perp}

$$k_{\perp} = \mu(\omega_{\perp})^2. \quad (6)$$

The obtained parallel and perpendicular force constants can be used to describe the anisotropy of relative vibrations through the ratio $\frac{k_{//}}{k_{\perp}}$.

In the Debye correlated model [42, 44], the DW factor can also be expressed as a function of temperature:

$$\sigma_D^2(T) = \frac{3\hbar}{m\omega_D^3} \int_0^{\infty} \omega d\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \left(1 - \frac{\omega_D \sin\left(\frac{\omega R q_D}{\omega_D}\right)}{\omega R q_D}\right). \quad (7)$$

This equation is the extension of the Debye model for crystallographic atomic vibrations [45]. D stands for Debye, m is the average mass of the pair of atom a and b, ω_D is the Debye frequency corresponding to the Debye temperature $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{2kT}$, q_D is the radius of Debye sphere.

As in the Einstein model, the perpendicular MSRSD $\langle \Delta u_{\perp}^2 \rangle$ can be fitted in the correlated Debye model. The discrepancy accounting for the different dimensionality is the prefactor $\frac{6\hbar}{\omega_D^2}$. More details concerning the Einstein and Debye correlated models can be found in [33].

3. Experimental details and data analysis

3.1. Experimental details

Samples were prepared for EXAFS measurements by mixing the commercial powder of ZnSe (purchased from Sigma-Aldrich) with graphite to obtain an edge step of about 0.9 eV. EXAFS measurements have been carried out in transmission mode at the Zn K edge (9659 eV) and Se K edge (12 658 eV) of ZnSe compound at the XAFS beamline [39] of the ELETTRA Synchrotron (Trieste, Italy). The storage ring was operated at 2 GeV yielding a minimum current of 309 mA. A double crystal silicon Si (111) monochromator was used without detuning for harmonic rejection. The low- and high-temperatures data have been collected in transmission mode using respectively, a helium cryostat and a vacuum operating oven associated with a chromel thermocouple [45]. Data have been recorded in the temperature range of [20–473] K and the energy range [9460–10 895] eV for Zn K edge and of [12 458–14 186] eV for Se K edge. The wave vector range was [0–18] Å⁻¹. At least two spectra were recorded at each temperature.

XRD experimental data of the ZnSe powder samples were carried out at room temperature at the powder diffraction beamline (MCX) [46] of the ELETTRA synchrotron (Trieste, Italy). The spectra were collected in the 2θ range $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 73^{\circ}$ with step of 0.1° on a Huber 4 axis diffractometer equipped with a fast scintillator detector.

3.2. Data analysis

3.2.1. XRD refinement procedure. In order to check the phase purity of ZnSe sample studied in this work, we refined the XRD experimental spectrum collected at room temperature using FullProf Suite based on the Rietveld method. The lattice parameter and the bond angle used for the refinement were, respectively, $a = 5.667$ Å and $\alpha = 90^{\circ}$. The space group F-43m of ZnSe was automatically generated for the calculation of symmetry operators whereas the Wyckoff positions of Zn and Se were at the coordinates (0, 0, 0) and (1/4, 1/4, 1/4) corresponding to the sites 4(a) and 4(c). The unit cell axis, thermal displacement parameters, scale factor, and profile parameters were refined while the site occupancies of Zn and Se were fixed at 1 as non-stoichiometry is not expected. For peak profile matching, we used the split pseudo-Voigt function for the refinement.

3.2.2. EXAFS data analysis. EXAFS analysis was performed using two procedures. In the first procedure based on the single scattering and plane wave approximation, all spectra collected for each sample were first averaged in order to improve the statistical noise. Data were then normalized to one absorption event and aligned within 0.01 eV. The EXAFS signal was obtained as $\chi(E) = \frac{(\mu - \mu_0)}{\mu_0}$, where μ is the experimental absorption coefficient and μ_0 is a smooth spline representing the embedded-atom absorption background. The k-weighted EXAFS functions $k^2\chi(E)$ have been Fourier transformed using a Hanning window in the k-range of [3–13] Å⁻¹. These preliminary steps were performed using the program Athena [47]. The FEFF6 code based on the *ab initio* calculations [47] was used to generate the theoretical EXAFS signals using the crystallographic structure of ZnSe in order to evaluate the backscattering amplitudes and the phase shifts parameters. The Fourier transform (FT) functions obtained in Athena and the theoretical functions given by the FEFF6 code are used as input files in the Artemis software [47, 48] to perform the fitting. The EXAFS theoretical signals were fitted on the experimental data in the distance space by IFEFFIT code using the graphical interface Artemis [48]. Knowing for example that the first coordination shell is composed of Se (for Zn K edge) or Zn (for Se K edge), the theoretical signals corresponding to the single scattering of Se or Zn were able to reproduce the first peak in the modulus of the FT. The same consideration is used for the second and third coordination shells containing Zn and Se (for Zn K edge) or Se and Zn (for Se K edge), respectively. After the first trial of the first shell, the three first coordination shells of the whole spectrum were simultaneously fitted for each temperature. The coordination number was kept fixed with respect to the values generated by FEFF6 code (4 for the first shell and 12 for

the second and third shells). The amplitude reduction factor (S_0^2) and the energy shift (ΔE_0) allowing to vary in the first trial were kept fixed for the fitting of the whole spectrum ($S_0^2 = 1$ and $\Delta E_0 = 2.6\text{--}3.4$ eV). The distance parameter (ΔR) and the DW factor (σ^2) were allowed to vary in the entire fitting procedure. The coupled data of Zn and Se K edges were turn fitted in the wave number (k) range of $[3\text{--}13] \text{ \AA}^{-1}$ for Zn and $[3\text{--}12] \text{ \AA}^{-1}$ for Se, and in the distance (R) range of $[1.5\text{--}4.8] \text{ \AA}$ for both edges. The reliability of the fits is reported through the R_{factor} parameter minimizing the difference between the experimental ($k_s^2 \chi(k_s)_{\text{exp}}$) and calculated ($k_s^2 \chi(k_s)_{\text{calc}}$) spectra [32, 37].

The second procedure based on the Log-ratio method was conducted with the EXTRA software according to [9, 28, 29] to obtain the even cumulants. In this paper, we only focused on the second cumulant that leads to the MSRD which expresses the DW factor. The data obtained from the preliminary analysis in Athena were directly used in EXTRA to perform the back FT and fitting of the individual shells. The first three coordination shells were back-Fourier transformed within the distance ranges of $[1.78, 2.54] \text{ \AA}$, $[3.06, 4.00] \text{ \AA}$ and $[4.00, 4.75] \text{ \AA}$ for Se K edge, respectively. For Zn K edge, the distance ranges were $[1.80, 2.54] \text{ \AA}$, $[3.11, 4.08] \text{ \AA}$ and $[4.08, 4.80] \text{ \AA}$ for the first three coordination shells, respectively. The fitting of all spectra was done using the lowest temperature of 20 K as reference data. The fitting range in wave vector was $[2, 13] \text{ \AA}^{-1}$ for both edges and all coordination shells. Then the obtained results were used to proceed to the fit with both the Einstein and Debye models in order to obtain the characteristic parameters that allow the description of our system.

4. Results and discussion

4.1. XRD results

Figure 1 shows the XRD experimental and calculated spectra of ZnSe at 300 K obtained using Rietveld refinement. The experimental spectrum is well reproduced as shown by the minimized function in blue line. The parameters related to the crystal structure obtained from this refinement are presented in table 1.

Table 1 shows that the crystal structure of our studied ZnSe system is cubic with a Laue class of $m\text{-}3m$ and a point group of $\bar{4}3m$ within the F Bravais lattice. This leads to the space group F-43m as reported by Rujkorakarn and Nelson [1]. These results confirm the cubic crystal structure of ZnSe with the space group F-43m. The refined cell parameter and cell volume of the system are found to be $5.673 \pm 0.02 \text{ \AA}$ and 182.593 \AA^3 , respectively. The isotropic temperature factor for Zn (0.81 ± 0.10) \AA^2 is slightly higher than that of Se (0.74 ± 0.10) \AA^2 . The value of the cell parameter is in good agreement (about 0.053%) with the well-known theoretical value (5.667 \AA) found in the literature [1]. The values of the agreement parameters and that of χ^2 shown in table 1 witness the accuracy of the results.

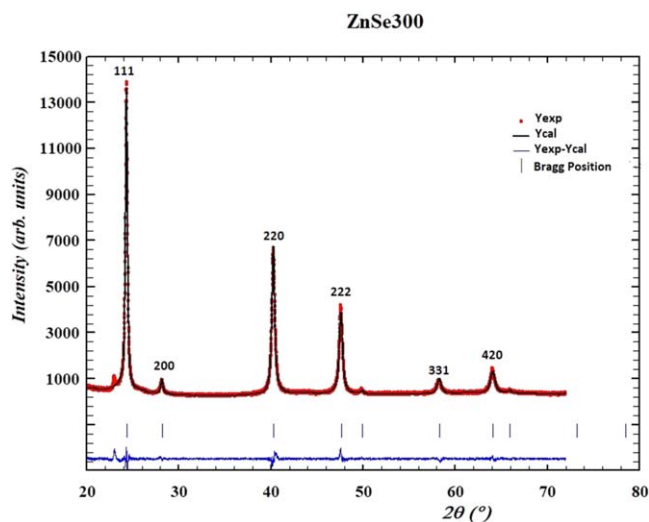


Figure 1. Experimental (Y_{exp} : red) and the calculated (Y_{cal} : black) diffractograms from Rietveld refinement of ZnSe system collected at 300 K. The blue line is the difference curve ($Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}}$) and the vertical bars are the Bragg positions. The inter-reticular planes are indicated on top of the peaks.

The refinement also allowed the determination of the Miller indexes of the Bragg peaks shown in figure 1 and their corresponding inter-reticular distances. The XRD pattern of ZnSe clearly exhibits three prominent peaks at the scattering angles 2θ ($^\circ$) of 24, 40 and 48 which were indexed to scattering from the 111, 220 and 222 Planes, respectively according to the refinement results. The corresponding inter-reticular distances with respect to the preceding positions are 3.119 ± 0.001 , 1.910 ± 0.001 and $1.559 \pm 0.002 \text{ \AA}$, respectively. Also, three other peaks at very low intensity were identified at 2θ ($^\circ$) of 28, 58 and 64 corresponding to 200, 331 and 420 planes with their corresponding inter-reticular distances of 2.702 ± 0.001 , 1.239 ± 0.003 and $1.208 \pm 0.003 \text{ \AA}$.

4.2. EXAFS results

Figure 2 presents the superimposed curves of experimental and theoretical FT curves using the first procedure in Artemis, at selected temperatures (20, 300 and 473 K) corresponding to Zn and Se K edges in ZnSe. The perfect reproduction of the experimental spectra allows us to determine the DW factor of the first three coordination shells by EXAFS technique. R_{factor} obtained from this fit varies from 0.0026 to 0.0078 as a function of temperature. One can observe that the amplitude of FT functions decreased as a function of temperature. The partial extinction of the outer shells (2nd and 3rd coordination shells) is observed at high temperatures and the total extinction is seen at 423 and 473 K. On the contrary, the low temperature exhibits a very good shape of the outer shells that can be singled out despite the overlapping behaviour of the third shell to the second. It can be understood that the EXAFS investigation of the outer coordination shells is feasible with good accuracy at very low temperatures. The effect of the temperature is already highlighted on the FT spectra showing

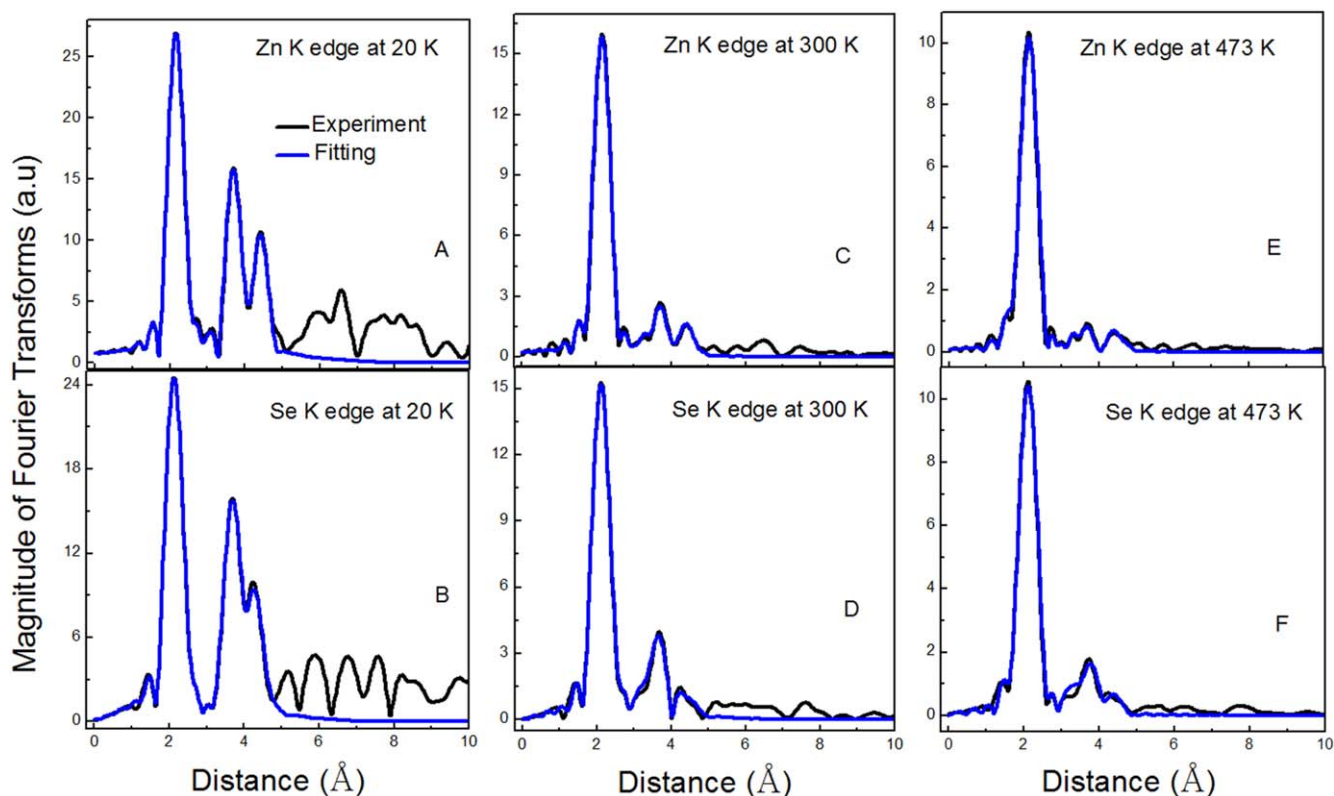


Figure 2. Superimposed magnitude of Fourier transform functions of least-square fitting curves and experimental data of ZnSe at the selected temperatures (A) 20 K, (C) 300 K and (E) 473 K at Zn K edge, (B) 20 K, (D) 300 K and (F) 473 K at Se K edge. The black and blue lines are the experimental and fitting curves, respectively.

Table 1. Results of ZnSe obtained from refinement. B_{iso} and B_{ov} are the isotropic temperature factor and the overall thermal factor, respectively. Occ. is Occupancy. The final agreement indexes for the profile, the weighted profile and the expected weighted profile, are R_p , R_{wp} and R_{exp} , respectively. The minimized function is $\chi^2 = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}}$.

Space group	Crystal system	Laue class	Point group	Bravais lattice	a (Å)	Cell volume (Å ³)	$B_{\text{iso-Zn}}$ (Å ²)
F-43m	Cubic	m-3m	-43m	F	5.673(0.02)	182.593	0.808(0.1)
$B_{\text{iso-Se}}$ (Å ²)	Occ.-Zn	Occ.-Se	B_{ov} (Å ²)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
0.738(0.3)	1.002	1.002	1.753(0.3)	10.4	10.5	7.41	2

clearly that it should be examined properly. The first peak located at about 2.16 Å which refers to the first coordination shell is mainly due to the single-scattering contribution of four atoms of Se (for Zn as a core-shell) and at about 2.14 Å of four atoms of Zn (for Se as a core-shell). The second peak located at about 3.70 Å corresponds to the second coordination shell mainly due to the single-scattering contribution of twelve atoms of Zn (for Zn as a core-shell) and about 3.66 Å of twelve atoms of Se (for Se as a core-shell). The third coordination shell corresponds to the third peak seen at about 4.38 Å and due to the single-scattering of twelve atoms of Se (for Zn as a core-shell) and about 4.35 Å of twelve atoms of Zn (for Se as a core-shell). In this part, we only focus on the results of the DW factor referred to the parallel MSRDC₂ obtained from the second procedure in EXTRA.

The DW factor increases with the temperature and with the distance from the central atom (Zn or Se) to the neighbouring atoms (see figures 3 and 4). The results obtained with the two procedures are in good agreement within the error bars. The DW factor experiences the same temperature-dependant behaviour already proven by some authors [27, 29, 30, 33, 49]. This behaviour can be explained by the increase of thermal disorder in the ZnSe system, with temperature.

It is clearly seen that the results from these two methods allow the determination of the parallel DW factor. The MSRDC₂ perpendicular contribution can be easily calculated using the second procedure through the EXTRA software code using as input the crystallographic data evaluated by XRD and the true bond values obtained by EXAFS. Determining the perpendicular component is necessary to understand the temperature

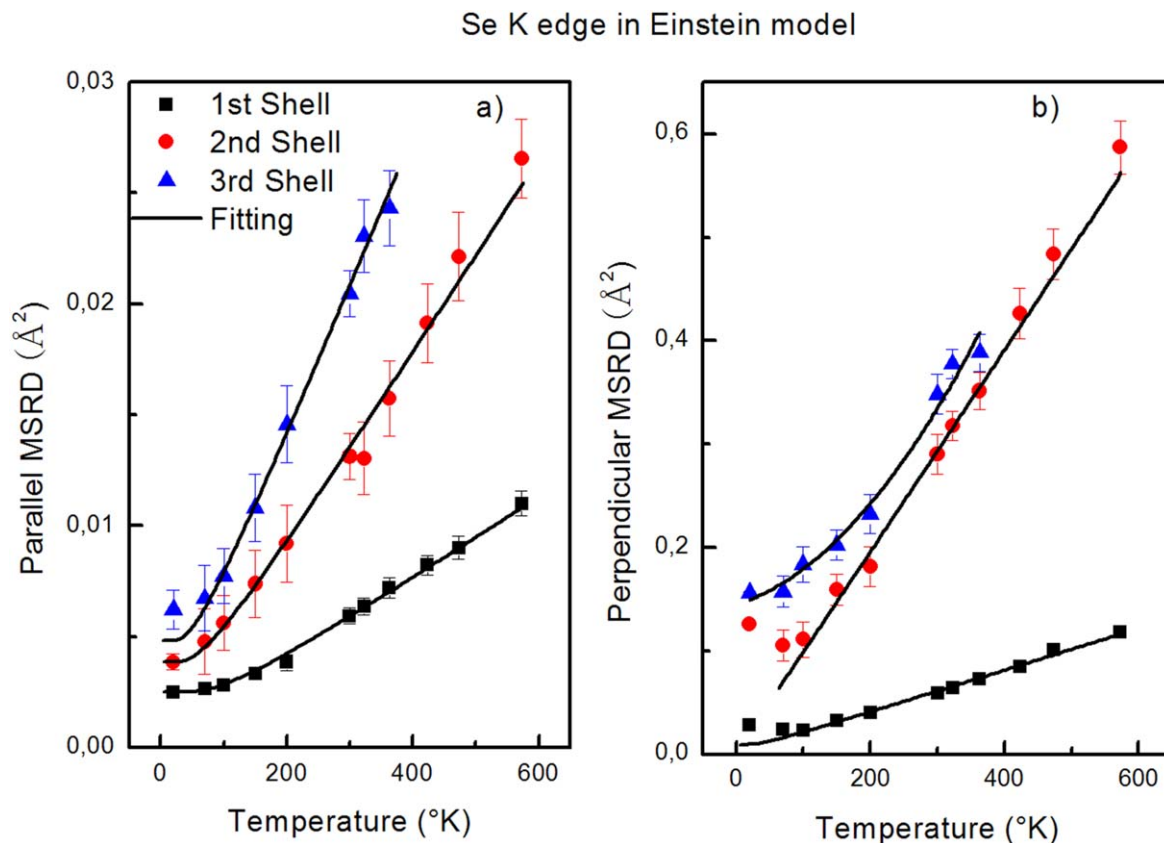


Figure 3. MSRDs of ZnSe plotted versus temperature for the first three coordination shells at Se K edge and the fit of Einstein model (continuous black curves). (a) Parallel component; (b) perpendicular component. The temperature range used is 20–573 K for the first and second shells, and 20–363 K for the third shell.

effect in that direction. Thus, the choice of the second procedure is of a great interest because it is possible to obtain the information for both components and describe the structure. Details concerning parallel and perpendicular MSRD can be found in [26, 30, 34].

The parallel and perpendicular MSRD obtained from the second procedure (Log-ratio method) are shown in figures 3 and 4 for Se in Einstein model and Zn in Debye model, respectively. The temperature dependence of the DW factor of all shells was fitted in Einstein and Debye models (continuous lines). The results obtained from the fitting in Einstein model are summarized in table 2 for parallel and perpendicular MSRD components. As well, the Debye temperatures obtained from the fitting in the Debye model are also shown in table 2 for parallel and perpendicular MSRD components. We observed a decrease of the Einstein frequency, Einstein temperature and Debye temperature as the atomic distance and the DW factor increases. The trend of the MSRD as a function of the temperature shows that the perpendicular variation is greater than the parallel. This suggests that ZnSe system could be highly anisotropic since the high-temperature asymptotic ratio between the perpendicular and parallel MSRD will always be superior to 1 which is the value considered for a perfect isotropic system [32]. Our parallel Einstein temperatures for Zn K edge are (270.50 ± 5) K, (175.70 ± 8) K and (140.90 ± 10) K for the first, second and third coordination shells, respectively. These results are in

better agreement (discrepancy of about 4.33%, 3.14% and 5.98% for the first three shells) with results in [36] in which they found 295, 165 and 125 K for the first three coordination shells around Se in ZnSe and their corresponding Raman shifts were 205, 115 and 87 cm^{-1} . The values of the Debye temperature obtained from the fitting of the parallel MSRD for the first three coordination shells are (308.35 ± 6) K, (200.95 ± 7) K and (158.57 ± 9) K for Se K edge, respectively and (313.05 ± 7) K, (203.54 ± 8) K and (167.58 ± 8) K for Zn K edge, respectively. They are in agreement with [36] (with a discrepancy of 5.6% for Zn 1st shell, 7% for Se and 4% Zn 2nd shell). The slight discrepancy can be justified on the one hand, by the experimental conditions related to the sample preparation procedure and on the other hand, by the effect of the fitting range since it has been shown that the Einstein and Debye parameters are correlated with the fitting range [34]. These results show that the Einstein and Debye temperatures considerably decrease as a function of the interatomic distance or coordination shells. The Einstein and Debye models were all suitable to reproduce the parallel MSRD components and less suitable for perpendicular component in the whole fitting range (see table 2). Especially, at very low and high temperatures, both models did not succeed to reproduce the second coordination shells. This can be explained by the overlapping behaviour of the second shell with the third below 200 K for low temperatures and the disappearance of the outer shells above 400 K at high temperatures.

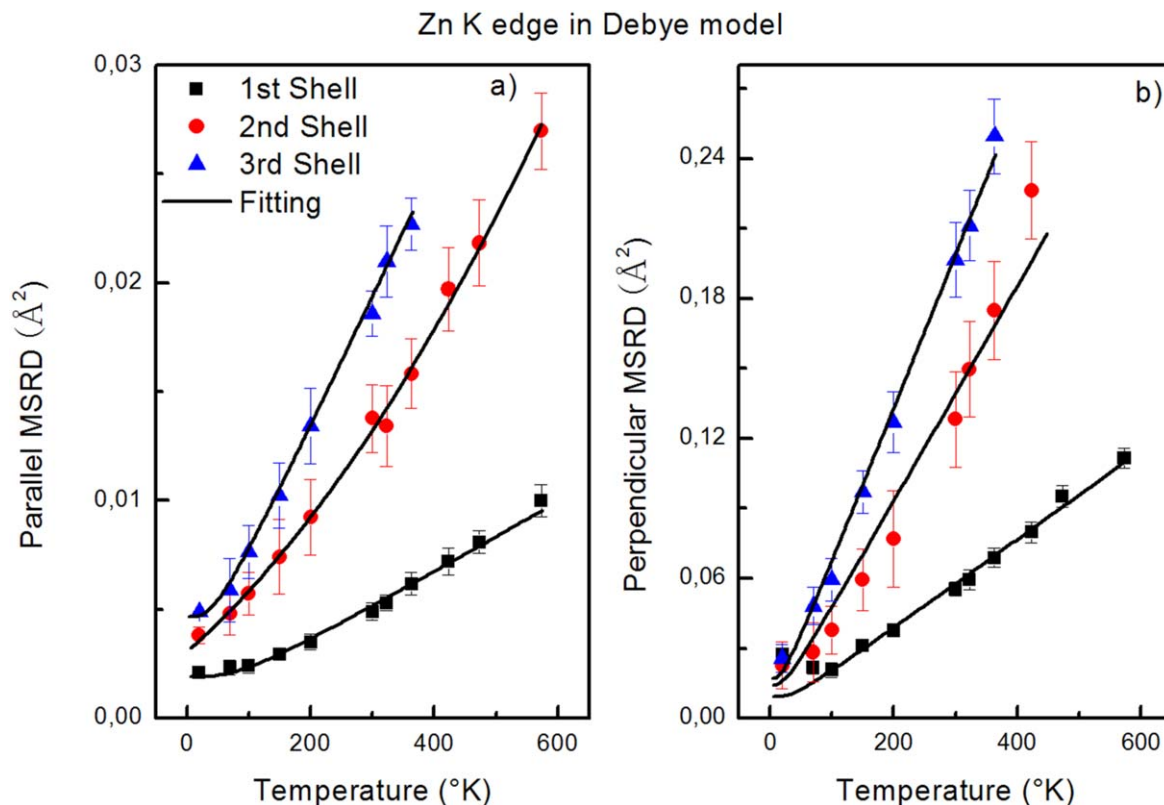


Figure 4. MSRDs of ZnSe plotted versus temperature for the first three coordination shells at Zn K edge and the fit in Debye model (continuous black curves). (a) Parallel component with the temperature range of 20–573 K for the first and second shells and 20–363 K for the third shell; (b) perpendicular component with the temperature range of 20–573 K for the first shell, 20–423 K for the second, and 20–363 K for the third.

In CdTe compound, Fornasini *et al* [34] accurately examined the behaviour of Einstein and Debye parameters by varying the fitting range in the appropriated correlated models. They found that while changing the fit from the whole range 0–300 K to the short range 200–300 K, the Einstein and Debye parameters decrease by a percentage of about 0.7% for Einstein frequency and of about 3.5% for Debye temperature. They demonstrated that the CdTe experimental data are well reproduced with both Einstein and Debye models at high-temperature region (200–300 K) whereas below this range the data are better reproduced by Einstein model.

The fitting curves presented in figures 3 and 4 for Einstein and Debye models clearly show that our data of ZnSe are well reproduced in the fitting range, by these models for parallel and perpendicular MSRD. However, for outer coordination shells, Einstein is the most suitable for the MSRD perpendicular components. The Einstein frequencies for parallel MSRD of Diop *et al* [36] corresponding to the Raman shifts are 6.15 THz, 3.45 THz and 2.61 THz for the first three coordination shells, respectively. This is in agreement with our results around Zn K edge shown in table 2 (5.56 ± 0.04) THz, (3.52 ± 0.05) THz and (3.05 ± 0.05) THz. The difference is about 5.05%, 1% and 7.77% for the first, second and third coordination shells. The third coordination shell experiences a high difference as seen in the Einstein temperature value.

The obtained Einstein frequency can be compared to the phonon DOS of ZnSe determined by Raman spectroscopy [12, 49]. The calculated phonon DOS of ZnSe are characterized by three separated groups of frequencies [12, 28, 29, 34, 49]: the transverse optic (TO) modes in the narrow band frequencies centered at 6 THz or 6.15 THz, the longitudinal optic modes in the large band frequencies of 7.35–30 THz and the second transverse acoustic (2TA) modes corresponding to a peak of 4.2 THz [12]. It is known that the Einstein frequencies from EXAFS do not directly correspond to the definite peaks in the phonon DOS [50]. However, the Einstein frequencies obtained for the first, second and third coordination shells can be correlated to the calculated phonon DOS and help to investigate on the vibrational motion in the ZnSe crystal. Our value of the first shell Einstein frequency (5.56 THz) is near to TO modes region suggesting that vibrational motion of the first shell is influenced by the vibrational modes below the energy of the TO modes. The value of the second shell closed to the 2TA modes suggests the contribution of the vibrational modes of the energy around the TA mode in the vibrational motion of the second shell in our compound. Concerning the third shell, a clear precision is not given about the phonon modes, thus it can be probably related to the frequencies below TA near the boundary points X or L.

The parallel and perpendicular bond stretching effective force constants given by equations (4) and (6), respectively

Table 2. Results of fitting parameters of the Debye–Waller factor corresponding to the first three bond distances for Se and Zn K edges in ZnSe. Einstein frequencies and force constants are obtained in Einstein model for parallel and perpendicular MSRDS components. Einstein temperature is obtained for parallel component. Parallel and perpendicular Debye temperatures are extracted from the Debye model. Subscript D referred to Debye and E to Einstein.

	Fitting range (K)	Se K edge						
		Parallel components				Perpendicular components		
		$\nu//$ (THz)	$k//$ (eV Å ⁻²)	ΘE (°K)	$\Theta D//$ (°K)	ν_{\perp} (THz)	k_{\perp} (eV Å ⁻²)	ΘD_{\perp} (°K)
Se K edge								
1st Shell Se–Zn	20–573	5.64 ± 0.05	4.64 ± 0.04	271 ± 5	308 ± 6	1.99 ± 0.02	0.58 ± 0.04	129 ± 8
2nd Shell Se–Se	20–573	3.62 ± 0.06	1.96 ± 0.05	176 ± 8	201 ± 7	0.90 ± 0.03	0.12 ± 0.03	68 ± 8
3rd Shell Se–Zn	20–363	2.94 ± 0.06	1.28 ± 0.04	141 ± 10	159 ± 9	0.79 ± 0.04	0.09 ± 0.04	59 ± 9
Zn K edge								
1st Shell Zn–Se	20–573	5.56 ± 0.04	4.54 ± 0.04	274 ± 7	313 ± 7	2.05 ± 0.01	0.62 ± 0.03	130 ± 6
2nd Shell Zn–Zn	20–423	3.52 ± 0.05	1.87 ± 0.05	177 ± 7	204 ± 8	0.94 ± 0.03	0.13 ± 0.04	70 ± 7
2nd Shell Zn–Se	20–363	3.05 ± 0.05	1.36 ± 0.04	146 ± 8	168 ± 8	0.83 ± 0.03	0.10 ± 0.04	60 ± 7

are shown in table 2. It can be observed that their values are decreasing as the coordination shell increases. In other words, the force constant in both directions (parallel and perpendicular) decreases when the interatomic distance increases. The perpendicular force constant is lower than the parallel one. The anisotropy ξ of the system can be evaluated through the ratio of the effective force constants ($\xi = \frac{k//}{k_{\perp}}$) which corresponds to the asymptotic behaviour of the ratio of the parallel and perpendicular MSRDS for very high temperature. For a system with perfect isotropy, the square root of ξ is equal to 1 [32]. $\xi^{1/2}$ corresponding to the first, second and third shells are respectively, 2.828, 4.041 and 3.779 for Se K edge and 2.701, 3.793 and 3.688 for Zn K edge.

The negligible difference between both edges show the accuracy of the results. The anisotropy of the first coordination shell in ZnSe is the highest compared to that of other binary compounds (GaAs, ZnS, CdTe, CuCl) investigated in [32] suggesting that the structure of ZnSe is strongly anisotropic.

5. Conclusion

The temperature dependence of the DW factor has been investigated in ZnSe within the temperature range of 20–573 K by EXAFS technique. EXAFS spectra recorded at Zn and Se K-edges in ZnSe have been normalized and fitted in distance space in order to retrieve information related to the DW factor. The EXAFS DW factor of the first, second and third coordination shells have been obtained and analyzed. The DW is increasing considerably with the increase of temperature. The ratio of the parallel and perpendicular force constants shows that ZnSe compound is highly anisotropic. The first coordination shell exhibits the lowest DW factor values. The EXAFS Einstein frequencies obtained from the temperature dependence of the DW factor have been correlated to the calculated phonon

density of states. Moreover, it has been seen that in ZnSe compound, the vibrational modes below the energy of the TO modes influence the vibrational motion of the first shell whereas those around the TA modes influence the vibrational motion of the second shell. The frequencies below the TA modes near the boundary points X or L probably affect the third shell although a critical precision is not given. The DW factor is affected by the influence of the atomic relative displacements in each shell by different parts of the phonon spectrum. Further investigations related to these relative atomic displacements and anisotropy need to be done.

Acknowledgments

B Thiodjio Sendja is grateful to the International Center for Theoretical Physics (ICTP) and the Training and Research in Italian Laboratories (TRIL) program (Trieste, Italy) (Grant Ref. 2352) for financial support during her stay in Italy.

The authors extend their acknowledgement to the full staff of the XAFS and MCX beamlines of ELETTRA Synchrotron (Trieste, Italy) for their assistance during the EXAFS and XRD experiments, respectively.

ORCID iDs

Bridinette Thiodjio Sendja  <https://orcid.org/0000-0003-1421-8388>

Giuliana Aquilanti  <https://orcid.org/0000-0001-6683-2668>

References

- [1] Rujkorakarn R and Nelson A J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 8557
- [2] Yeh C Y, Lu Z W, Froyen S and Zunger A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 10086

- [3] Pässler R *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 4403
- [4] Slobodskyy A, Gould C, Slobodskyy T, Becker C R, Schmidt G and Molenkamp L W 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 246601
- [5] Holzman J F, Vermeulen F E, Irvine S E and Elezzabi A Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2294
- [6] Dinger A, Becker R, Goppert M, Petillon S, Grun M, Klingshirn C, Liang J, Wagner V and Geurts J 2000 *J. Cryst. Growth* **214/214** 676
- [7] Xiang B *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3330
- [8] Ahmed M U, Irvine S J C, Stafford A, Smith L M, Jones A C and Rushworth S A 1997 *J. Cryst. Growth* **180** 167–76
- [9] Klude M, Fehrer M, Gromann V and Hommel D 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 1040–4
- [10] Itoh S, Nakano K and Ishibashi A 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 1029–34
- [11] Strauf S, Michler P, Gutowski J, Klude M and Hommel D 2000 *J. Cryst. Growth* **214/215** 497–501
- [12] Lu G, An H, Chen Y, Huang J, Zhang H, Xiang B, Zhao Q, Yu D and Du W 2005 *J. Cryst. Growth* **274** 530–5
- [13] Hu J Q, Bando Y and Golberg D 2005 *Small* **1** 95
- [14] Tawara T, Tanaka S, Kumano H and Suemune I 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 235
- [15] Jiang Y, Meng X M, Yiu W C, Liu J, Ding J X, Lee C S and Lee S T 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 2784
- [16] Xiong S L, Shen J M, Xie Q, Gao Y Q, Tang Q and Qian Y T 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1787
- [17] Kale R B and Lokhande C D 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 1829–39
- [18] Jin L, Choy W C H, Leung Y P, Yuk T I, Ong H C and Wang J-B 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 044302
- [19] Bouarissa N, Siddiqui S A, Hajry A, Saib S and Boucenna 2014 *Comput. Mater. Sci.* **83** 22–6
- [20] Balaguru R J B and Jeyaprakash B G 2013 Quantum size effect, electrical conductivity and quantum transport, NPTEL, India
- [21] Caldwell J D, Lindsay L, Giannini V, Vurgaftman I, Reinecke T L, Maier S A and Glebocki O J 2015 *Nanophotonics* **4** 44–68
- [22] Farley K E 2016 Electron-Phonon Coupling and Structural Phase Transitions in Early Transition Metal Oxides and Chalcogenides. *PhD Thesis* State University of New York at Buffalo, Buffalo <http://xueshu.baidu.com>
- [23] Ławniczak-Jabłńska K, Iwanowski R J, Gołacki Z, Traverse A, Pizzini S, Fontaine A, Winter I and Hormes J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 53
- [24] Pearce C I, Coker V S, Charnock J M, Patrick R A D, Mosselmanns J F W, Law N, Beveridge T J and Lloyd J R 2008 *Nanotechnology* **19** 155603
- [25] Khan S, Mazher J and Singh P 2013 *ISRN Spectrosc.* **2013** 623409
- [26] Dalba G, Fornasini P, Grisenti R and Purans J 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4240
- [27] Vaccari M, Grisenti R, Fornasini P, Rocca F and Sanson A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 184307
- [28] Abd el All N, Dalba G, Diop D, Fornasini P, Grisenti R, Mathon O, Rocca F, Thiodjio Sendja B and Vaccari M 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 115403
- [29] Ahmed S I, Aquilanti G, Novello N, Olivi L, Grisenti R and Fornasini P 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 164512
- [30] Abd el All N, Thiodjio Sendja B, Grisenti R, Rocca F, Diop D, Mathon O, Pascarelli S and Fornasini P 2013 *J. Synchrotron Radiat.* **20** 603–13
- [31] Beni G and Platzman P M 1976 *Phys. Rev. B* **14** 1514–8
- [32] Thiodjio Sendja B, Tchana Kamgne D, Aquilanti G, Olivi L and Plaisier J R 2018 *Physica B* **545** 481–90
- [33] White G K 1993 *Contemp. Phys.* **34** 193–204
- [34] Fornasini P and Grisenti R 2015 *J. Synchrotron Radiat.* **22** 1242–57
- [35] Dalba G, Fornasini P, Rocca F and Mobilio S 1990 *Phys. Rev. B* **41** 41
- [36] Diop D and Grisenti R 1995 *Physica B* **208&209** 164–6
- [37] Hashimoto T, Yoshiasa A, Sugahara M, Arima H, Fukui H, Murai K-I and Okube M 2008 *J. Phys.: Conf. Ser.* **121** 102002
- [38] Abd el All N, Thiodjio Sendja B, Grisenti R, Rocca F, Diop D, Mathon O, Pascarelli S and Fornasini P 2013 *J. Synchrotron Radiat.* **20** 603–13
- [39] Di Cicco A, Aquilanti G, Minicucci M, Principi E, Novello N, Cognigni A and Olivi L 2009 *J. Phys.: Conf. Ser.* **190** 012043
- [40] Vlais G and Olivi L 2004 *Croatia Chem. Acta* **77** 427–33 <https://hrcak.srce.hr/102740>
- [41] Rehr J J, Kas J J, Vila F D and Newville M 2017 *Theory and Analysis of XAFS (XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces)* ed Y Iwasawa *et al* (Switzerland: Springer International Publishing)
- [42] Sevillano E, Meuth H and Rehr J J 1979 *Phys. Rev. B* **20** 4908–11
- [43] Sanson A 2008 *J. Synchrotron Radiat.* **15** 514–8
- [44] Bohmer W and Rabe P 1979 *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12** 2465–74
- [45] Filipponi A A and Di Cicco A 1994 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **93** 302–10
- [46] Plaisier J R, Nodari L, Gigli L, San Miguel E P R, Bertonecello R and Lausi A 2017 *Acta Imeko* **6–3** 71–5
- [47] Ravel B and Newville M 2005 *J. Synchrotron Radiat.* **12** 537–41
- [48] Ravel B and Newville M 2005 *Phys. Scr.* **T115** 1007
- [49] Fornasini P, A Beccara S, Dalba G, Grisenti R, Sanson A, Vaccari M and Rocca F 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174301
- [50] Nesheva D, Scepanovic M J, Askrabic S, Levi Z, Bineva I and Popovic Z V 2009 *Proc Symp. A of the European Materials Research (Warsaw, 2008) Acta Phys. Pol. A* **116** 75–7