

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Faculté des Sciences

Département de Physique

Génie Physique ; Sciences Radiologiques et Imagerie

Master

**Etude des propriétés structurales et optoélectroniques
du CdSe,
Application dans la détection des rayonnements
électromagnétiques**

- **Présenté par : Amina CHIBANE**

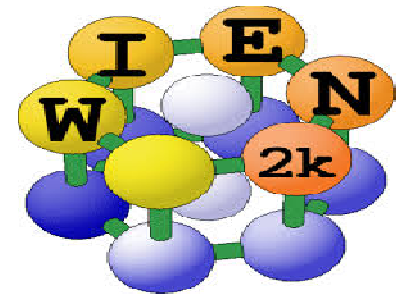
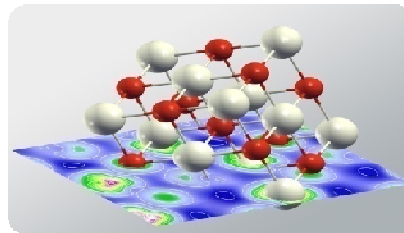
Sommaire :

- *Introduction*
- *Aspect théorique*
- *Codes de calcul*
- *Résultats et discussion*
- *Conclusion*

Introduction

Parmi les matériaux qui suscitent un intérêt dans la communauté scientifique le cadmium de sélénium (CdSe) , qui détient une place remarquable grâce à ses propriétés semi conductrices dans un large gamme des application technologiques

On s'inspirants des travaux des chercheurs, on a élaborer cette étude, à savoir la détermination théorique des propriétés structurales et optoélectronique et le pouvoir de détection du CdSe dans ses phases cubique et hexagonale .



RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER D'UN SYSTÈME À N CORPS

- L'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

- L'Hamiltonien du système (n noyaux + N électrons en interactions):

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{T}_n(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathbf{V}_{nn}(\mathbf{R})$$

$$\mathbf{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad \begin{array}{l} \text{Energie cinétique} \\ \text{des électrons} \end{array}$$

$$\mathbf{V}_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} \quad \text{Interaction n-n}$$

$$\mathbf{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_a \nabla_a^2 \quad \begin{array}{l} \text{Energie cinétique} \\ \text{des noyaux} \end{array}$$

$$\mathbf{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Interaction e-e}$$

- **Problème à (N électrons+ n noyaux) en interaction.**

Contraintes:

- $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$: **Mouvement couplé.**

$$\mathbf{V}_{en} = -\frac{1}{2} \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_I|} \quad \text{Interaction électron-noyau}$$

1. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

□ Noyaux fixes: $\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1830}$

□ Séparer le mouvement nucléaire de l'électronique

$$\begin{cases} H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \\ H_n = T_n + V_{nn} \approx V_{nn} \end{cases}$$

Terme d'interaction électron-électron pose un soucis.

2. APPROXIMATION DE HARTREE

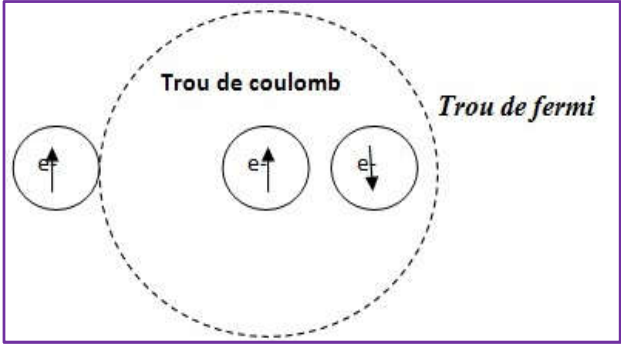
Le mouvement de l'électron est indépendant des autres, Evolue dans un potentiel effectif (noyaux +électrons):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(\mathbf{r}_N)$$

L'équation de Schrödinger devient: $\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2_i + V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}}) \right\} \phi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{\mathbf{r}})$

$$V_{\text{eff}}(\vec{\mathbf{r}}) = V_H(\vec{\mathbf{r}}) + V_{en}$$

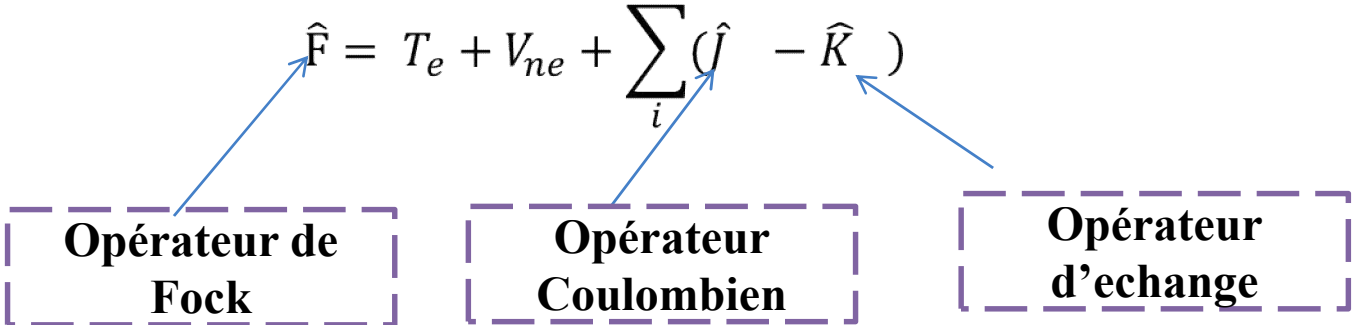
- L'indiscernabilité des électrons.
- Le principe d'exclusion de Pauli



3. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK

- Les équations de Hartree-Fock s'écrivent:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2_i + U_i(\vec{r}) + V_H^i(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) + \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (*)$$



4. THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

•Le postulat de Thomas et Fermi:

« Les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique »

Objectif: Détermination des propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels à l'aide de la seule connaissance de la **densité électronique**.

4.1 THÉORÈMES DE HOHENBERG ET KOHN

1^{er} théorème: Existence

□ Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur ne dépendent que de la densité électronique totale en tout point r .

□ L'énergie totale du système : $E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]$

En posant:

$$\left. \begin{aligned} V_{ne}[\rho] &= \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \\ F[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \right\} E[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + F[\rho] \quad 1$$

F: Fonctionnelle universelle de la densité.

2^{ème} théorème: Variationnel

La fonctionnelle de l'énergie totale du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique coïncide avec celle de l'état fondamental.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = V_{ext}[\rho] + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} \quad 2$$

4.2 LES ÉQUATIONS DE KOHN ET SHAM

□ Existence d'un système fictif de N électrons indépendants et non interagissant ayant:

$$\rho_{fictif}(r) = \rho_0(r)$$

□ L'hamiltonien du système: $H^{KS} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{fictif}(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i$

➤ La résolution des équations de Kohn et Sham est insoluble :

Le potentiel ne représente pas une formulation précise !!

5. FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE ET DE CORRÉLATION & APPROXIMATIONS

➤ **L'approximation de la densité locale (LDA):**

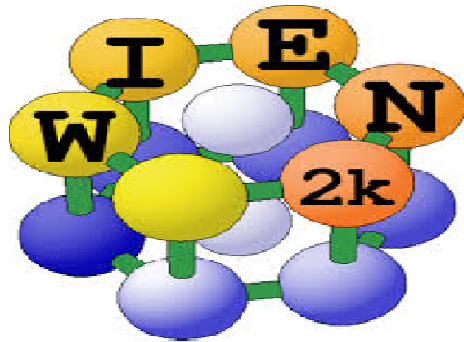
Evaluation de \mathcal{E}_{xc} pour un gaz uniforme d'électrons.

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}$$

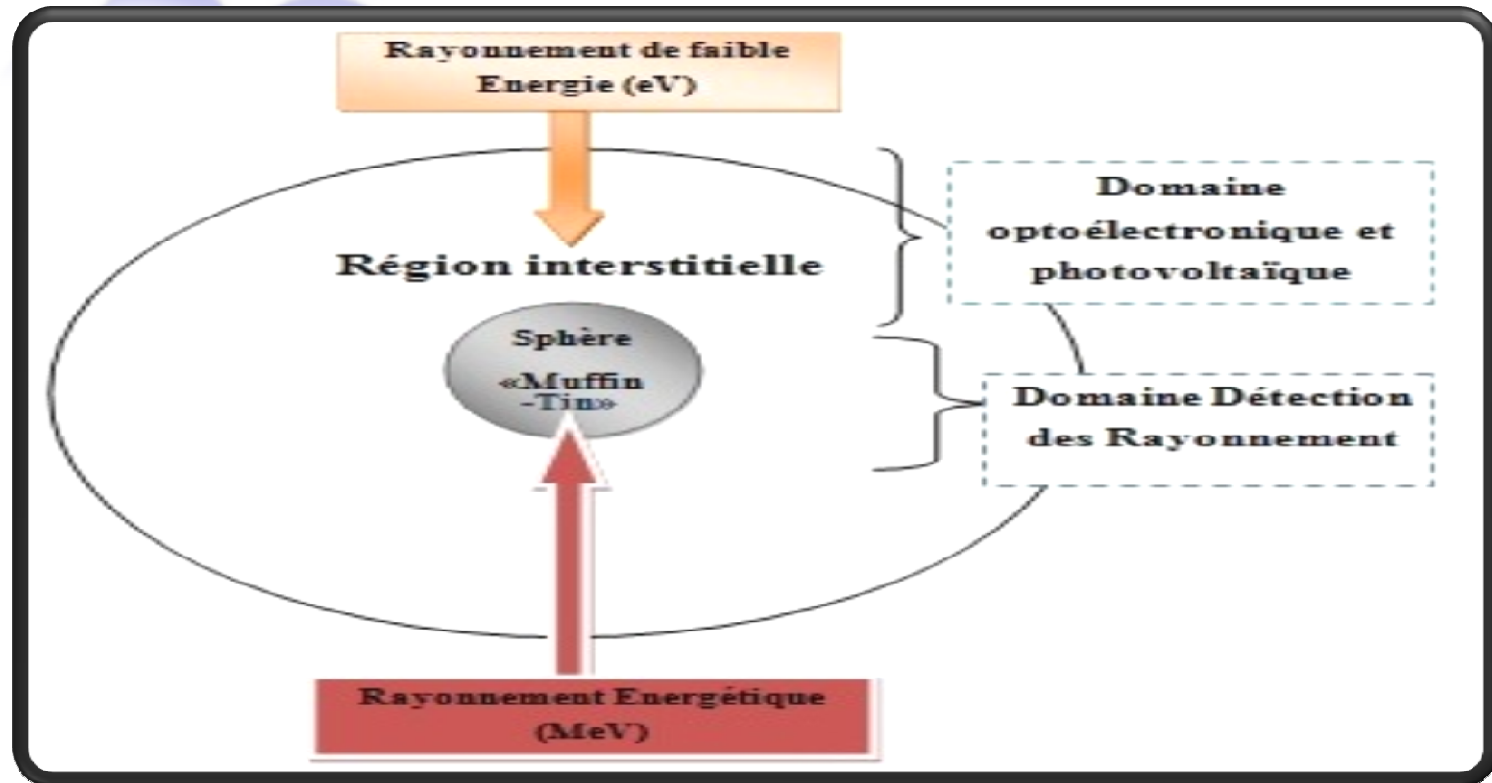
➤ **Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

- Prendre en compte le terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation.
- But: rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique réelle

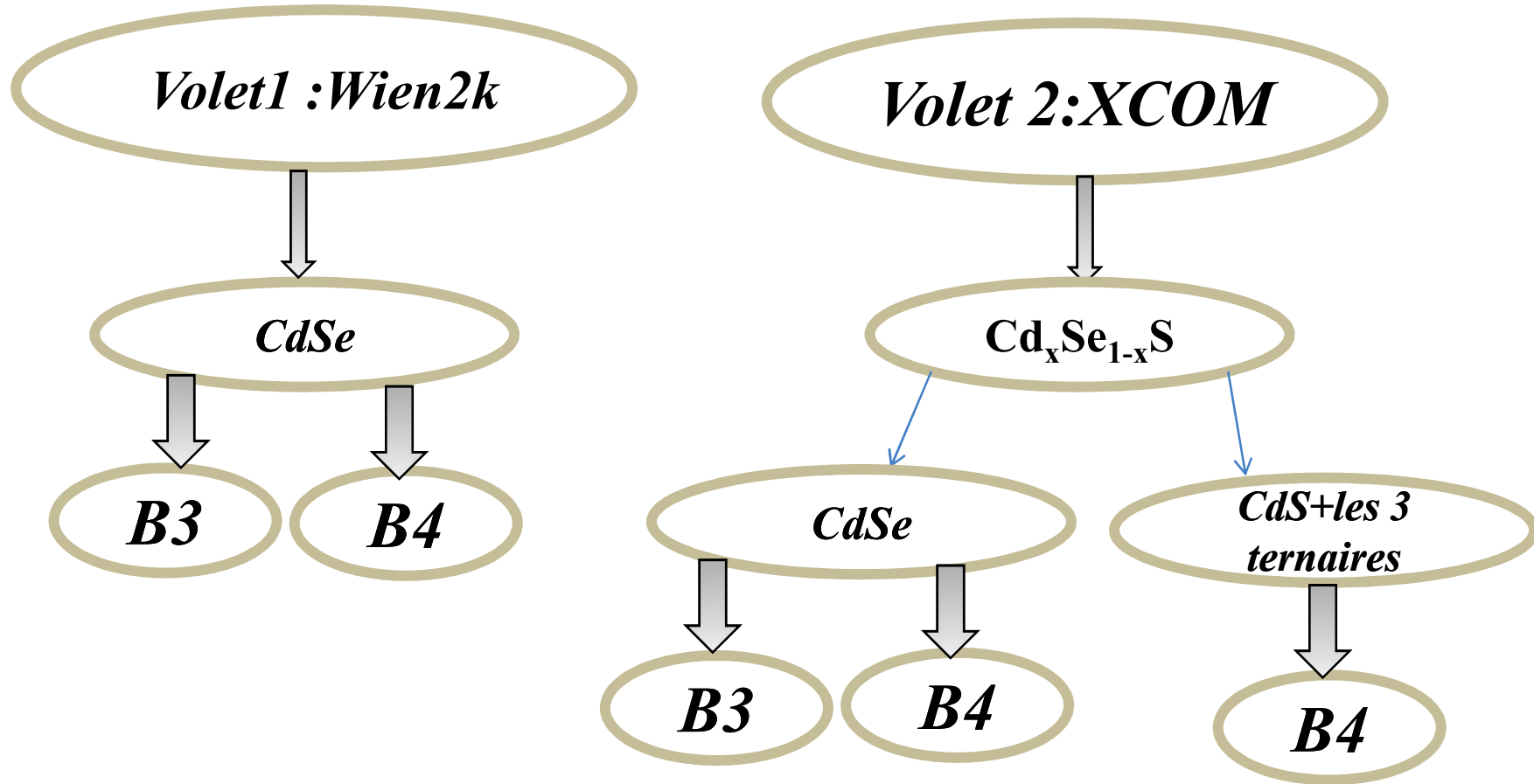
$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{GGA}([\rho(\vec{r})]) d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) \chi^2 d\vec{r}$$



XCOM

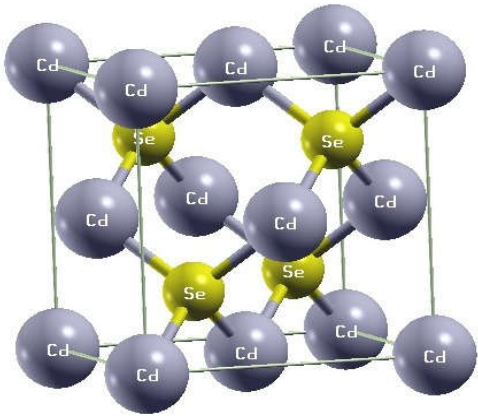


Cheminement du travail:



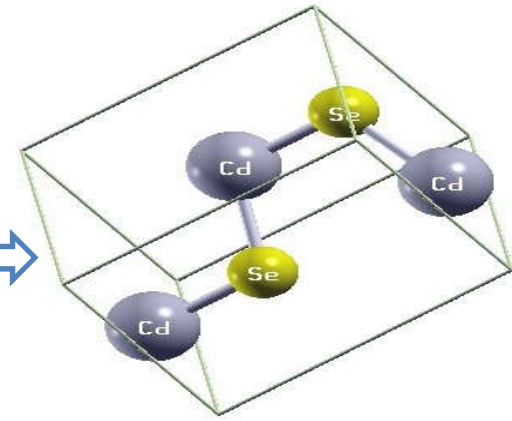
Résultats et interprétations

Etude de Sélénium de Cadmium (Cd Se)



← Zinc Blende (B3)

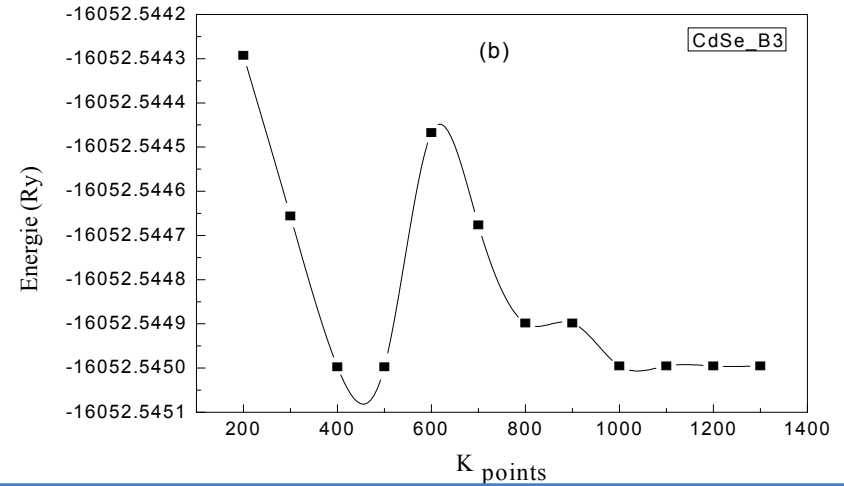
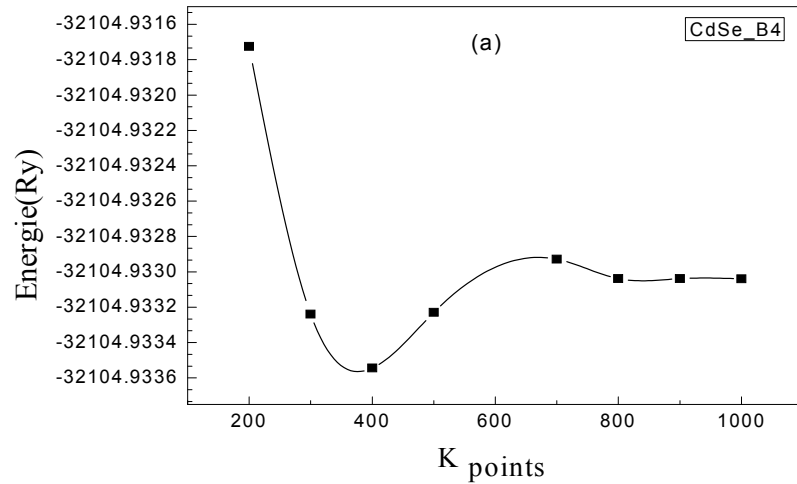
Wurtzite (B4) →



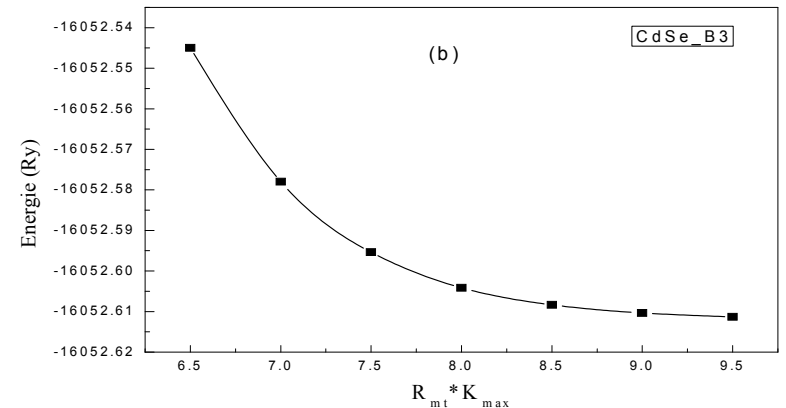
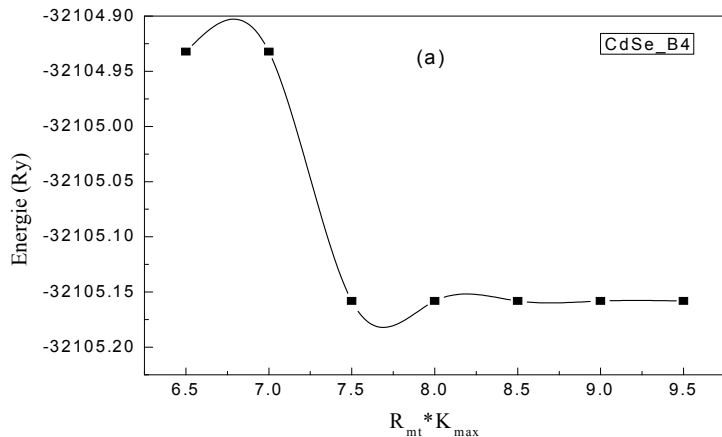
Positions cristallographiques des atomes dans le composé CdSe

| | Structure | | | | | |
|----------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | B4 | | | B3 | | |
| position | X | Y | Z | X | Y | Z |
| Cd | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Se | 1/3 | 2/3 | 3/8 | 1/4 | 1/4 | 1/4 |

1. Stabilité de convergence



La Stabilité de convergence de l'énergie en fonction des k-points ,pour (a) la structure B4, (b) la structure B3. $R_{kmax} = 7$

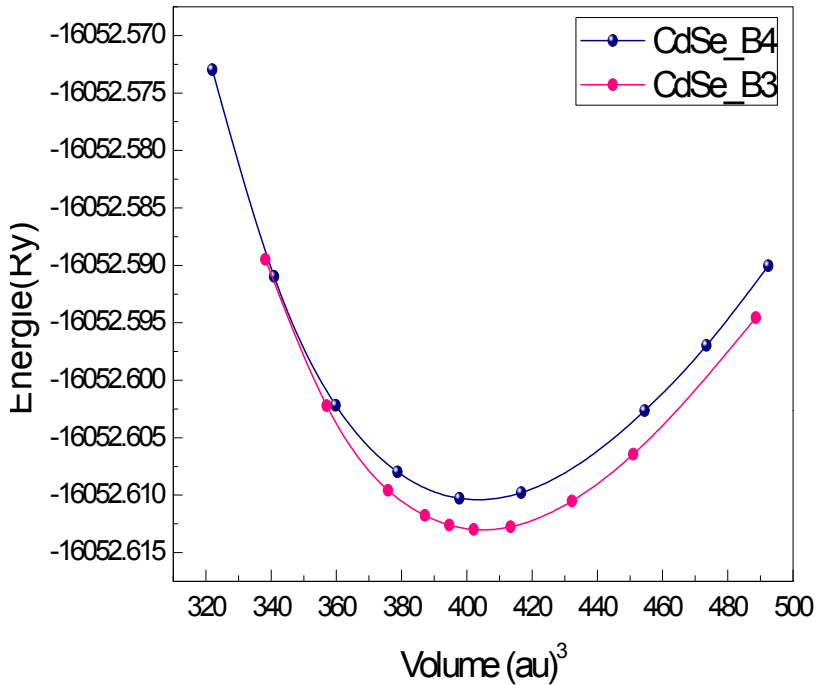


test de la stabilité de convergence de l'énergie en fonction du RKmax, les k-points étant fixés à 1000 et 1100 respectivement pour :(a) la structures B4, (b) la structure B3.

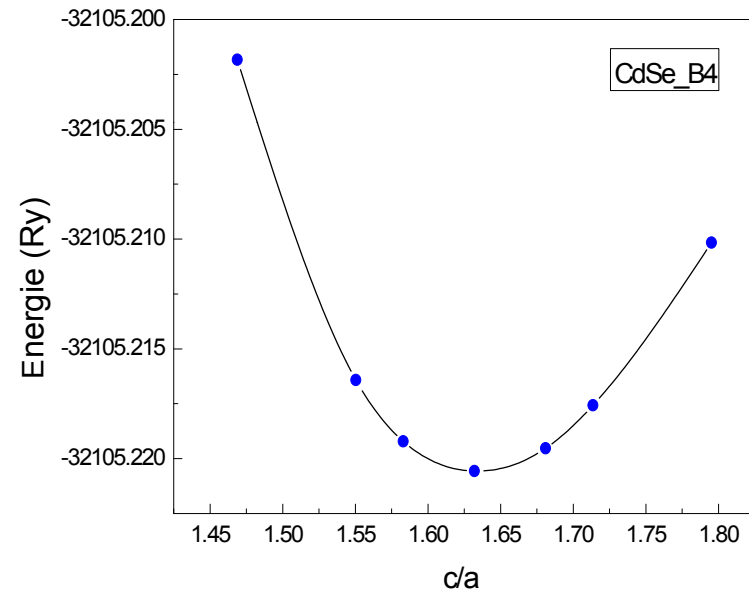
Les différents Paramétrage utilisé pour les deux phases

| | B4 | B3 |
|---|--------------------------|------------|
| Groupe d'espace | 186 (P6 ₃ mc) | 216 (F43m) |
| Rmt _{Cd} (a.u) | 2.1 | 2.4 |
| Rmt _{Se} (a.u) | 2.2 | 2.3 |
| Energie de coupure (eV) | 8.5 | 8.5 |
| Nombre des K-points | 1000 | 1100 |
| Nombre d'opérations de symétrie | 12 | 24 |
| Energie de séparation cœur-valence (Ry) | -6 | -8 |

Propriétés structurales



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



Le lissage des courbes E(V) par l'équation d'état de Birch-Murnaghan

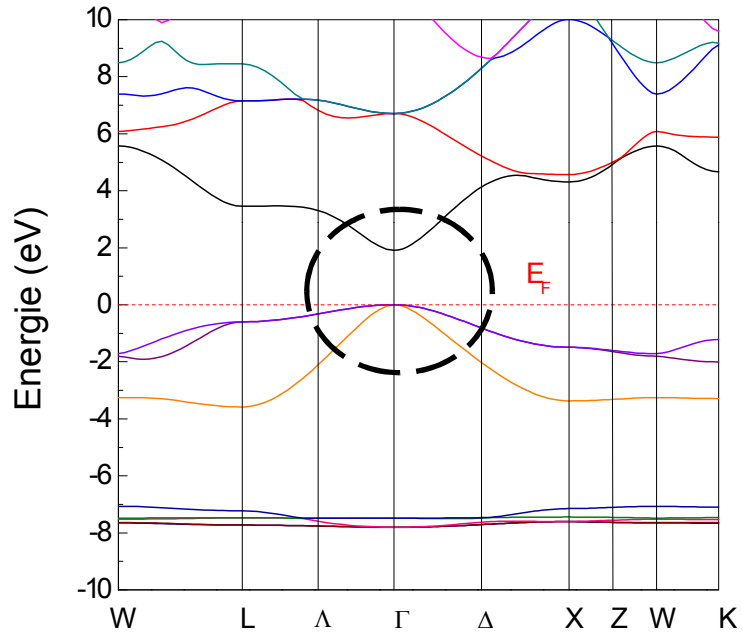
Paramètres de maille élémentaire (a_0 , c/a), paramètre interne μ , volume de à l'équilibre V_0 , ainsi que le Bulk modulus et sa dérivée les deux phases B4 et B3.

| Matériau | | a_0 (Å) | c/a | μ | V_0 (Å ³) | B_0 (GPa) | B' |
|--|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------|
| CdSe_B4 (Wurtzite) | Nos calculs (GGA) | 4.309 | 1.6320 | 0.375 | 805.2116 | 44.1406 | 4.8285 |
| | Expérimentales | 4.3 [O. K. Andersen] | - | 0.37556 [K. Schwarz] | - | 55 [O. K. Andersen] | - |
| | Autres (LDA) | 4.266 [P. Blaha] | 1.63494 [P. Blaha] | 0.37556 [P. Blaha] | - | 55 [O. K. Andersen] | 4.681 [P. Blaha] |
| CdSe_B3 (Zinc Blende) | Nos calculs | 6.116 | | | 404.3783 | 44.9935 | 4.9119 |
| | Expérimentales | 6.05 [S. H. Wei] | | | - | 53 [S. H. Wei] | - |
| | Autres | 6.065 [P. Blaha] | | | - | 56.013 [P. Blaha] | 4.748 [P. Blaha] |

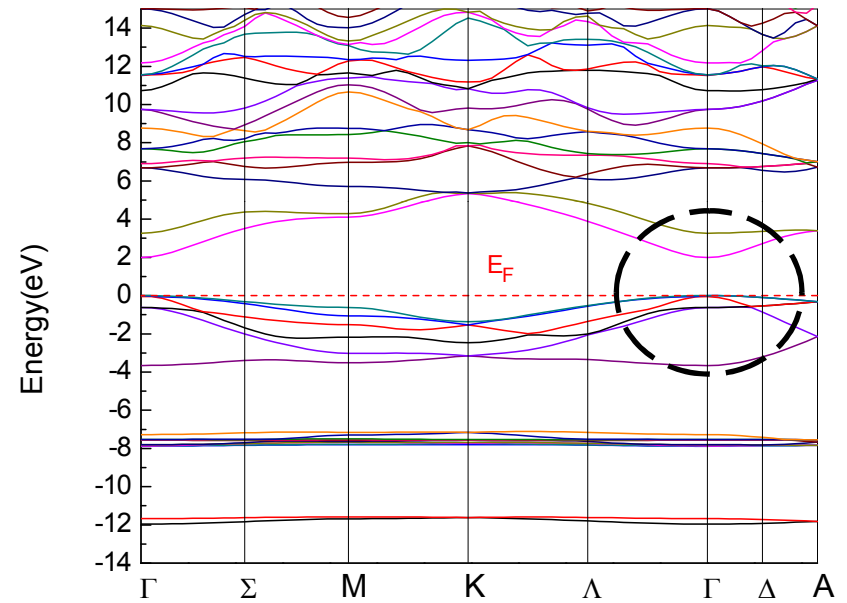
Propriétés électroniques

Structure de Bande

B3



B4

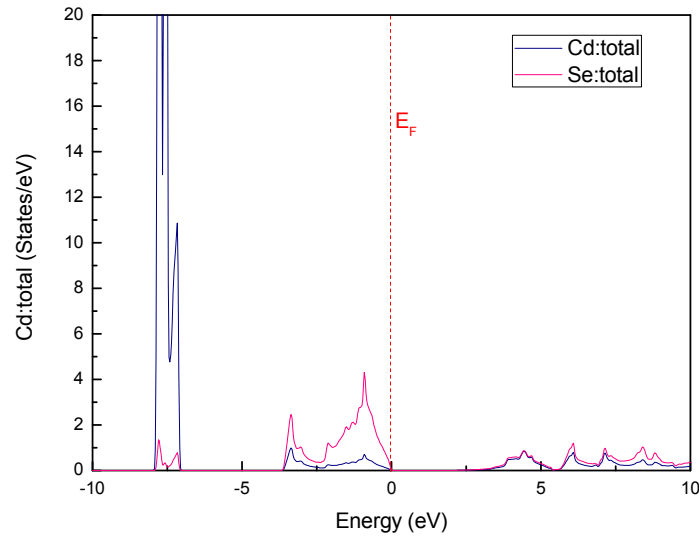


Propriétés électroniques

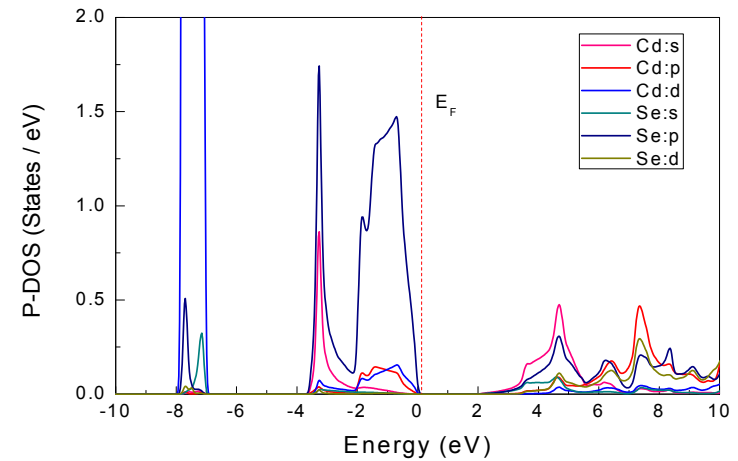
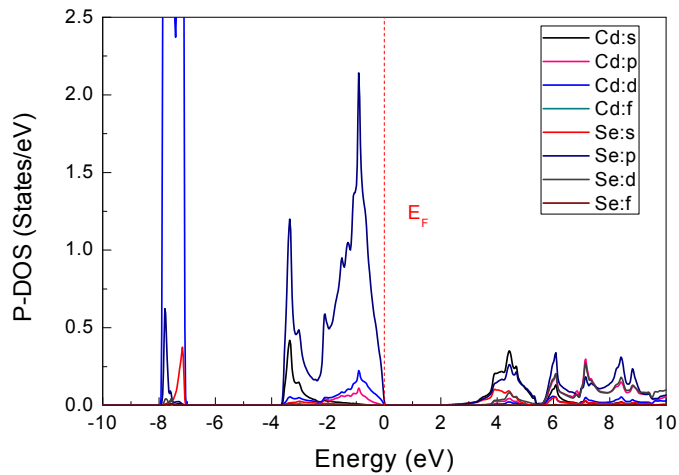
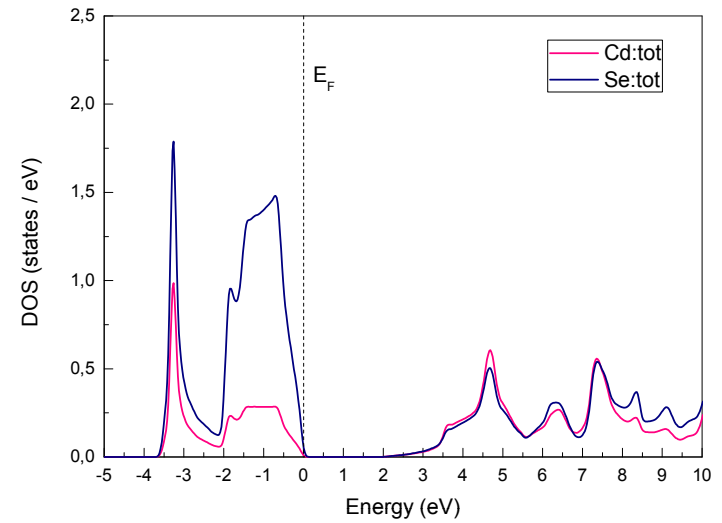
| | Notre calcul | | Théorie [A. Abbassi.al] | | | Expérience Kale and Lokhande (2005) |
|--------|--------------|------------|----------------------------|--------------|-------------|---|
| | GGA (ev) | MBJ (ev) | LDA (ev) | GGA (ev) | MBJ (ev) | |
| Gap_B3 | 0,478 | 2.1 | 0,412 | 0,72 | 1.85 | 2.3 |
| Gap_B4 | 0,546 | 1,9 | 0,367 | 0,635 | 1,7 | 1,7 |

Densités d'états partielles et totales

B4



B3



Propriétés optiques

la fonction diélectrique

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

partie réelle

Partie imaginaire

la réflectivité $R(\omega)$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

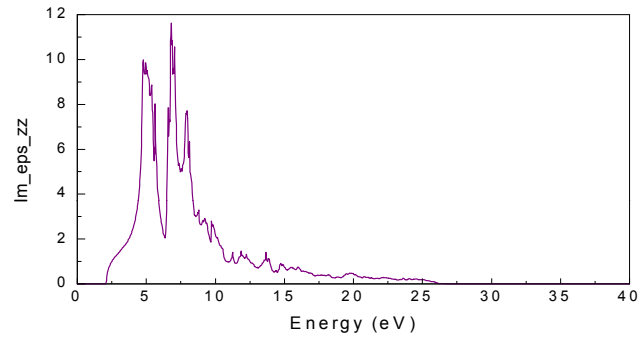
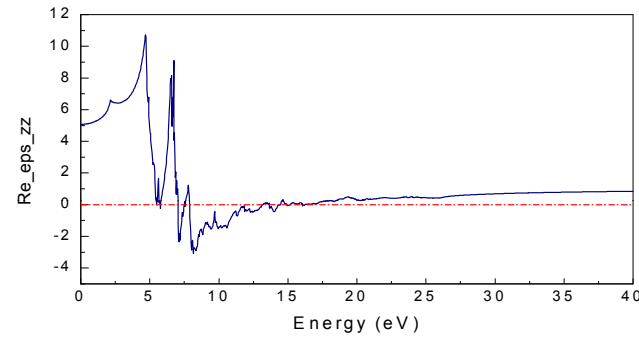
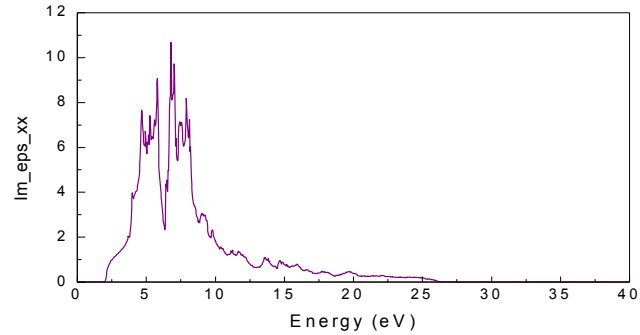
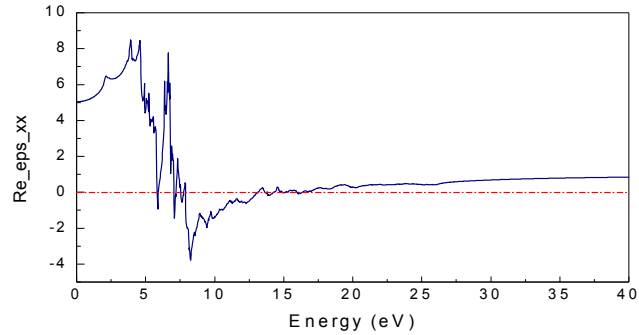
l'indice de réfraction

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega)$$

Le coefficient d'absorption

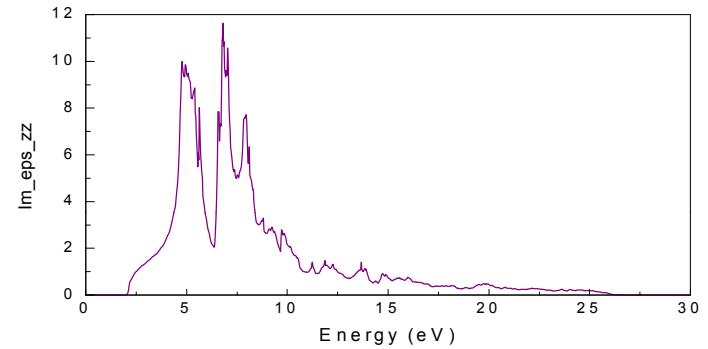
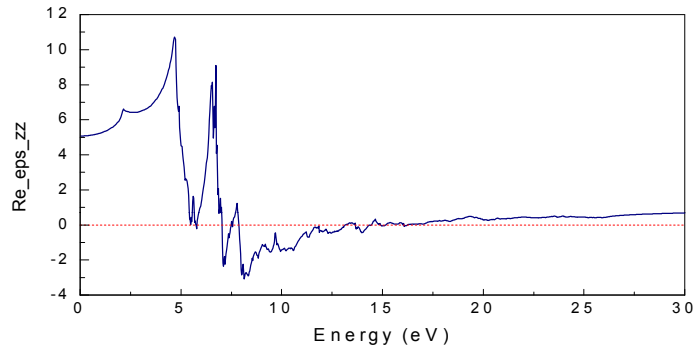
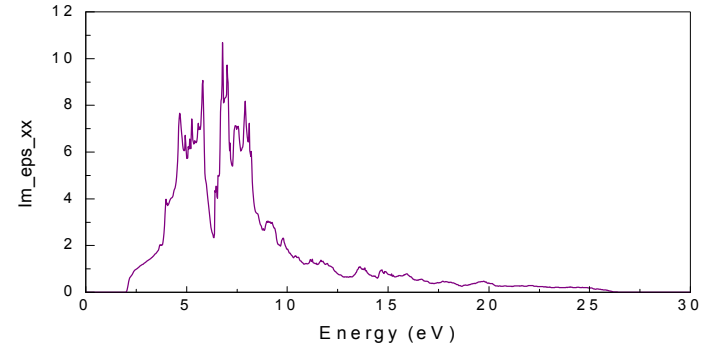
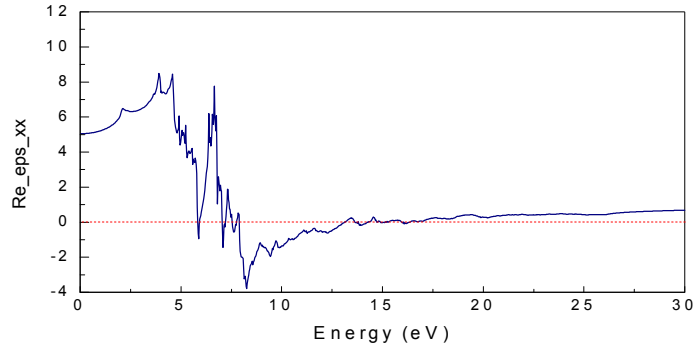
$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega)$$

La variation de la Partie imaginaire et réel de la fonction diélectrique pour la structure Hexagonal (B4)



| Incidence du rayonnement | $\epsilon_1(0)$ | $\epsilon_1(\infty)$ |
|--------------------------|-----------------|----------------------|
| \perp | 5.045 | 0.85 |
| $//$ | 5.07 | 0.85 |

La variation de la Partie imaginaire et réel de la fonction diélectrique pour la structure Cubique (B3)



**Incidence du
rayonnement**

$\epsilon_1(0)$

$\epsilon_1(\infty)$

⊥

5.045

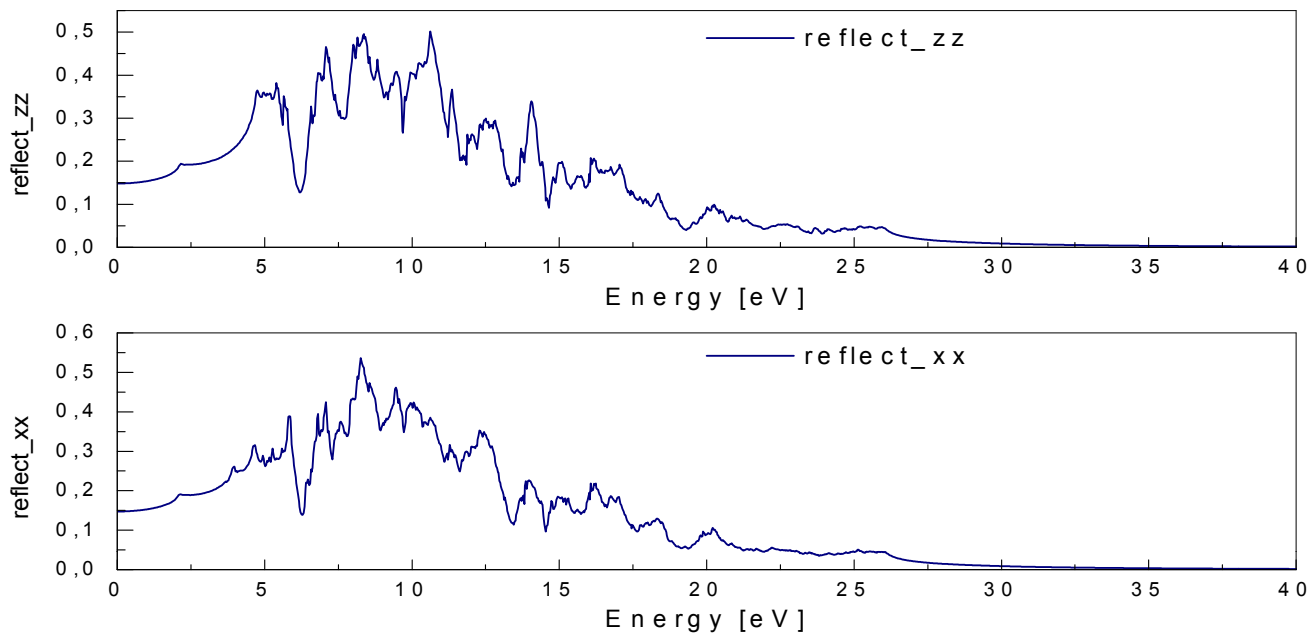
0.851

//

5.073

0.852

La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident, structure B4



**Incidence du
rayonnement**

$R(0)$

R_{\max}

\perp

0.15

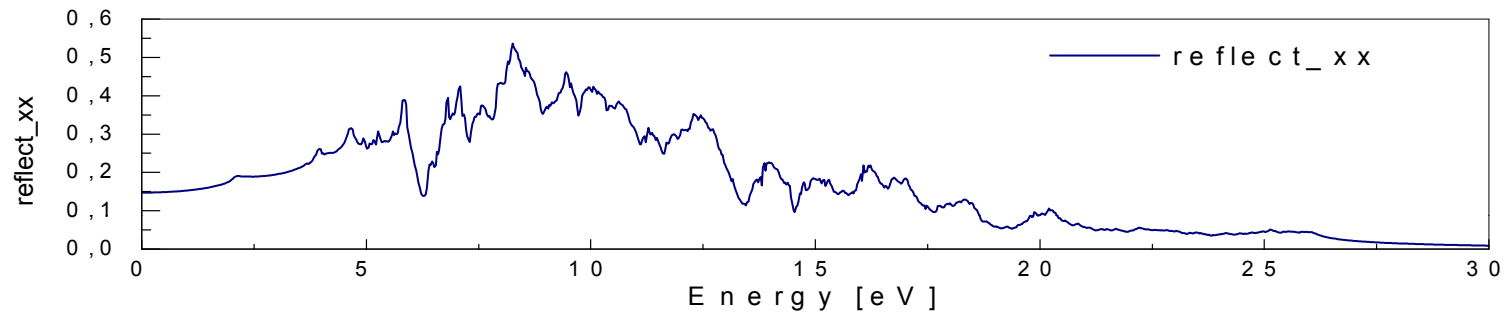
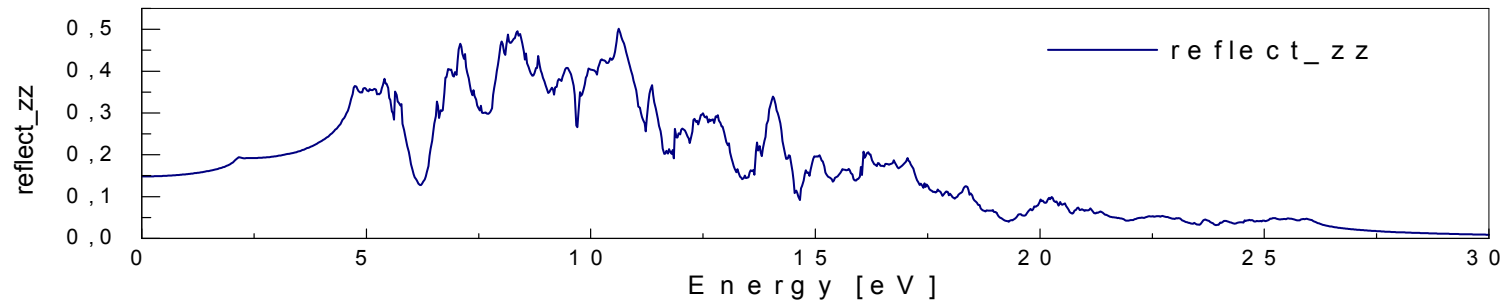
0.54 (à $E=8.26$ eV)

//

0.15

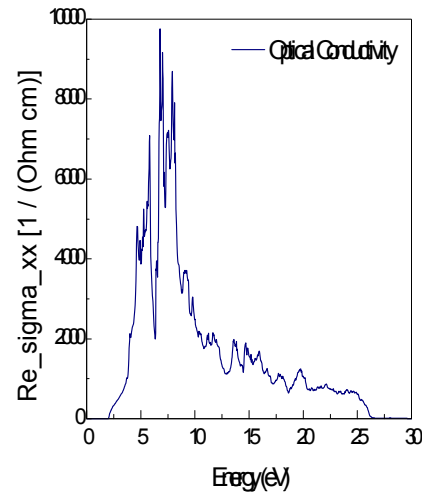
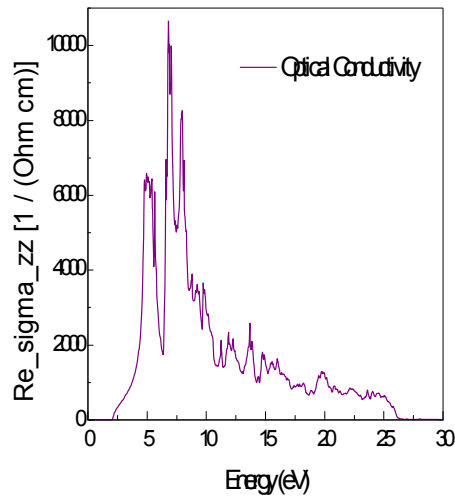
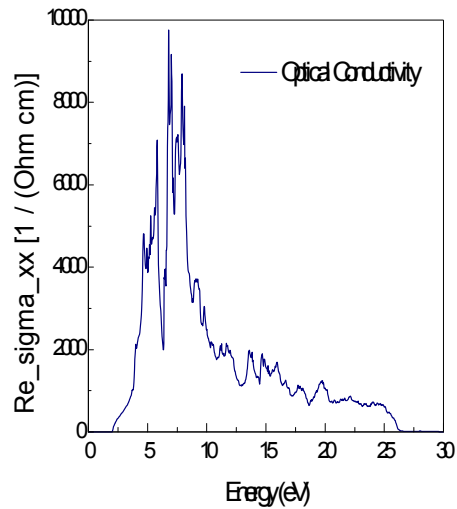
0.50 (à $E= 8.34$ eV)

La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident, structure B3

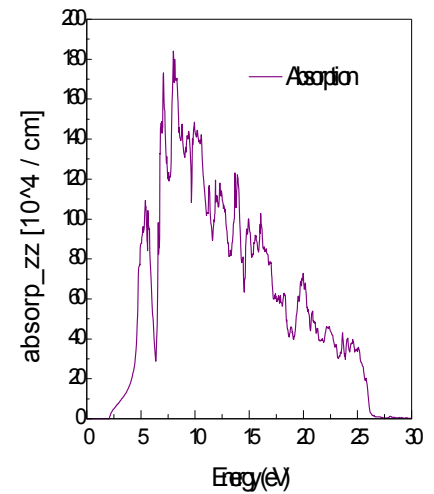
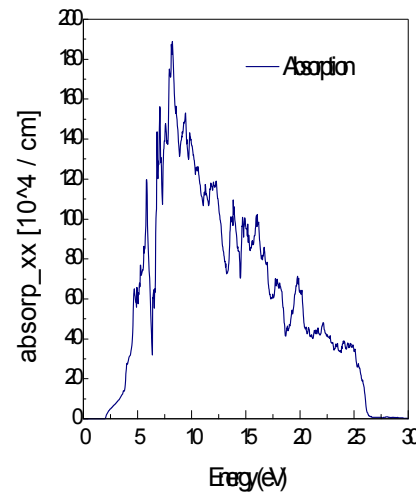
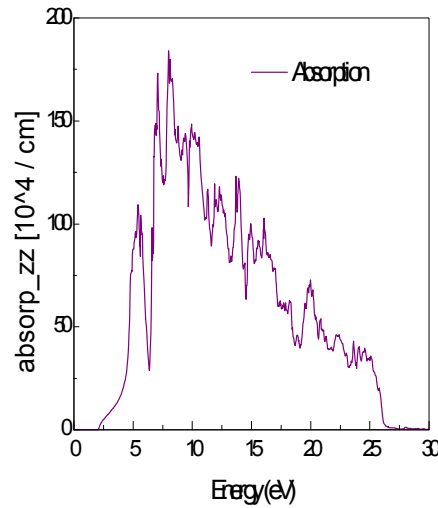
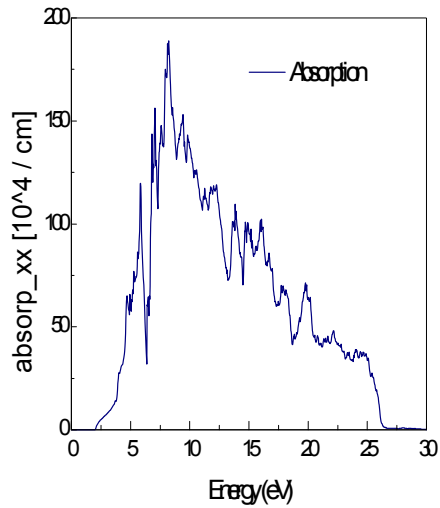
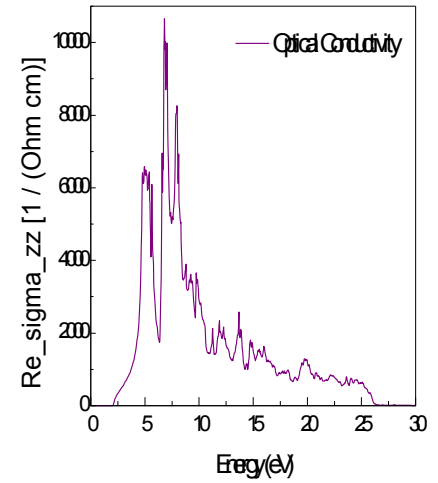


| Incidence du rayonnement | $R(0)$ | R_{max} |
|--------------------------|--------|-------------------------|
| \perp | 0.147 | 0.536 (à $E=8.25$ eV) |
| // | 0.148 | 0.501 (à $E= 10.63$ eV) |

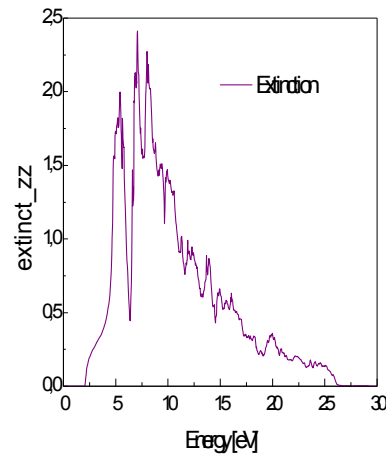
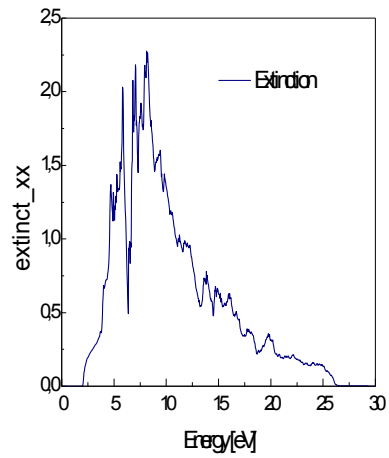
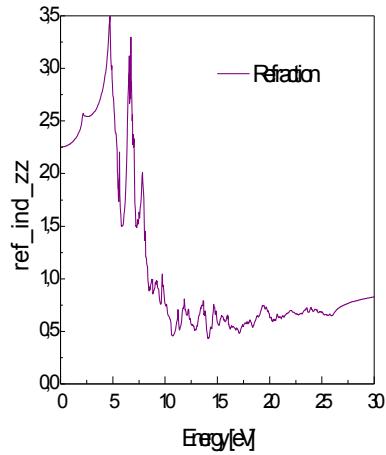
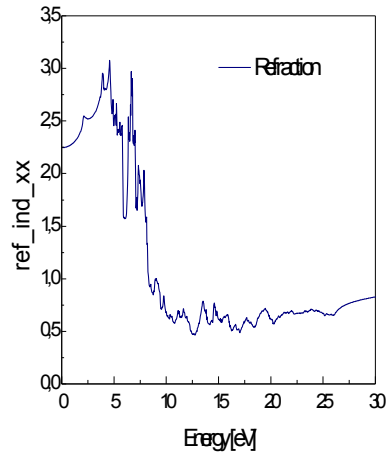
B4



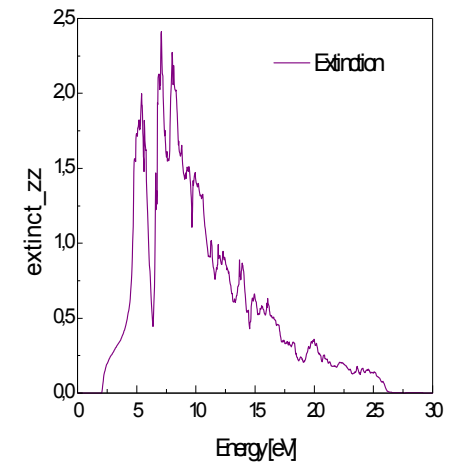
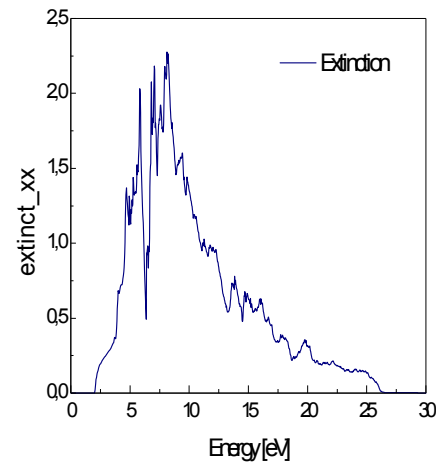
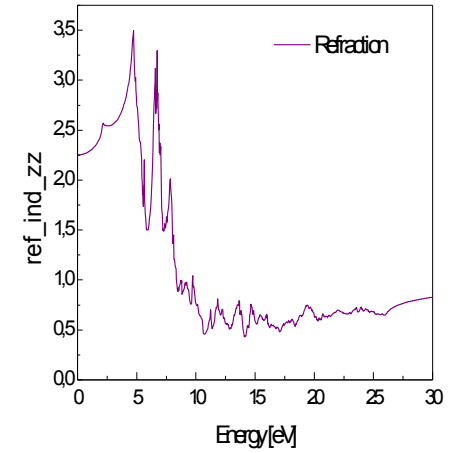
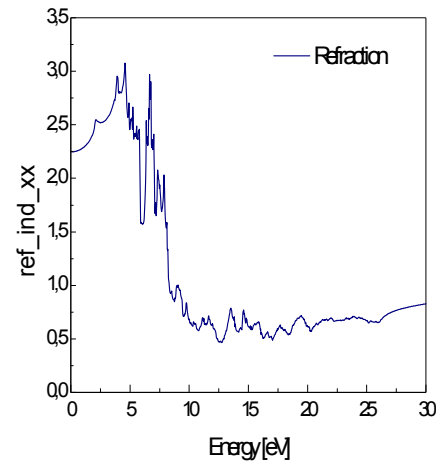
B3



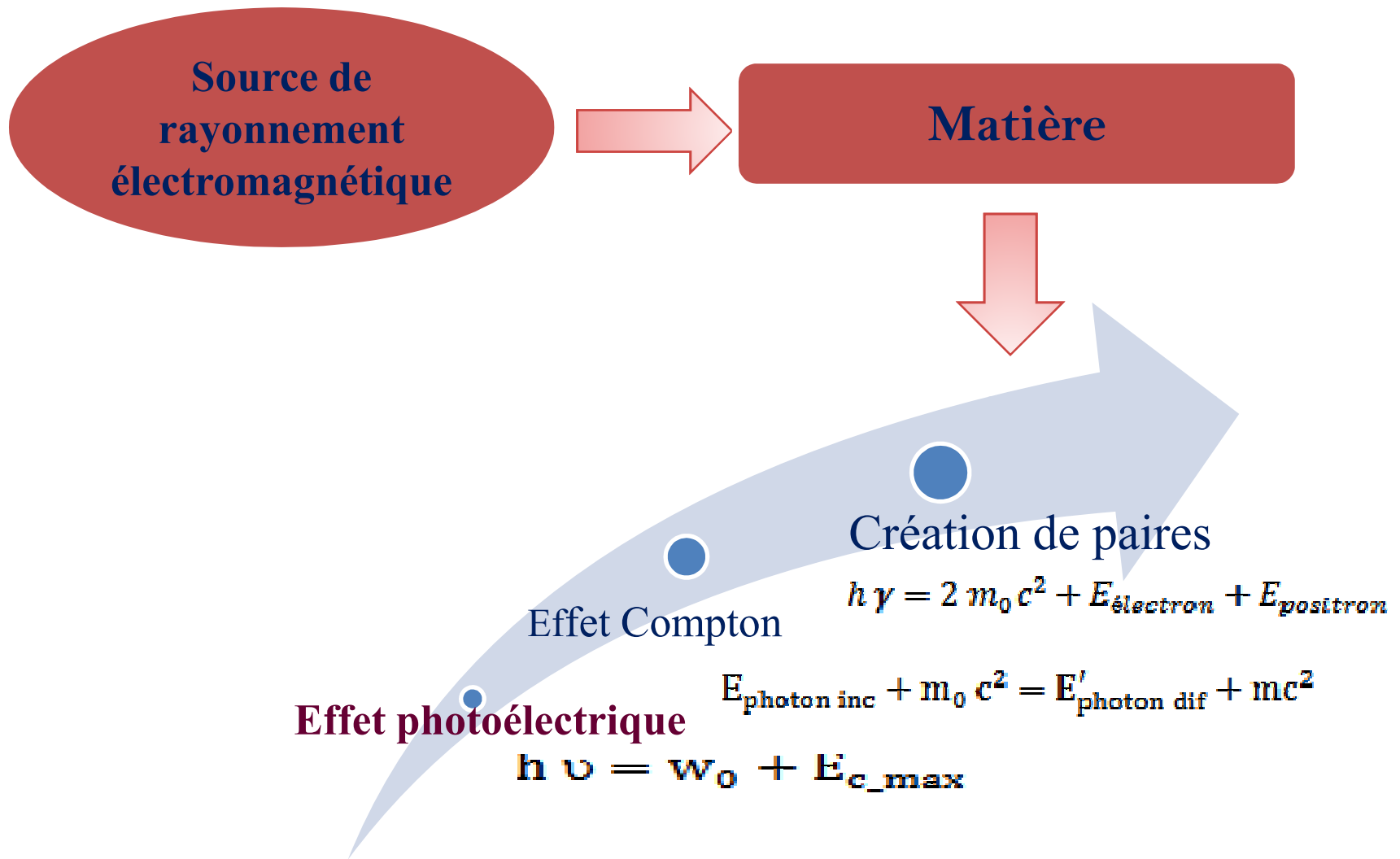
B4



B3

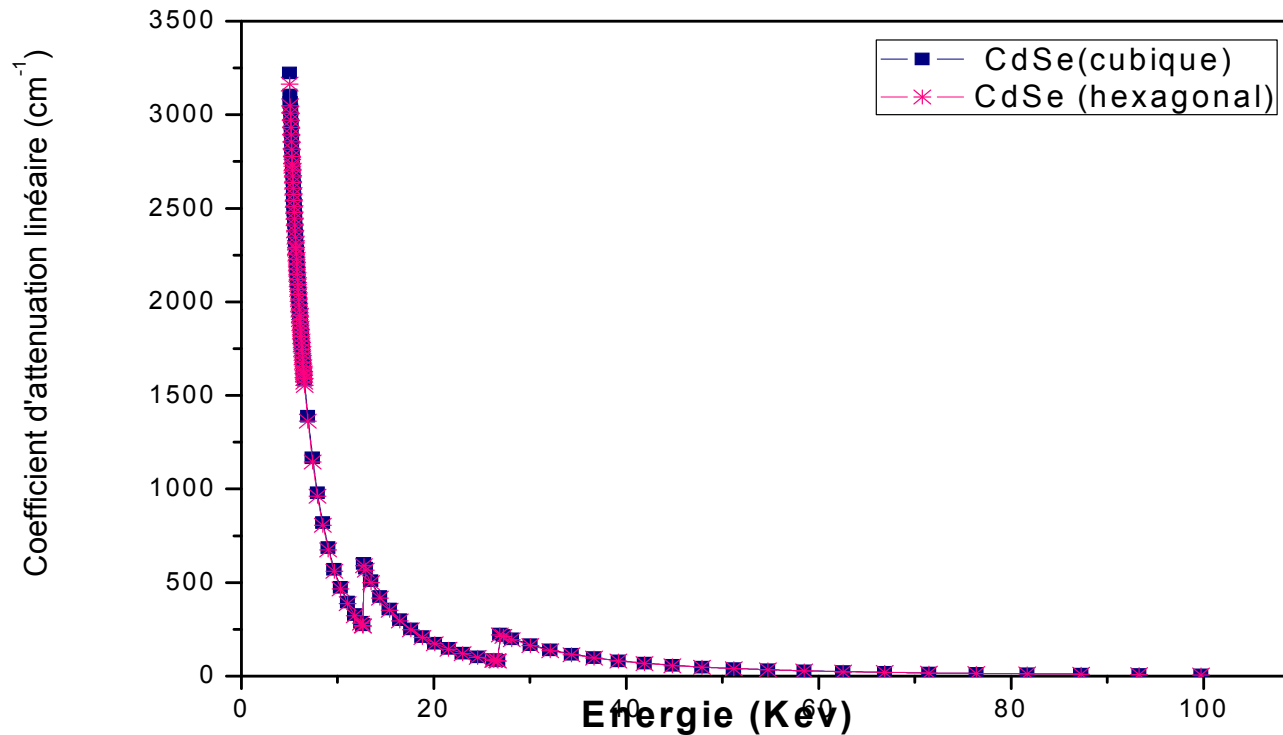


Interaction Rayonnement avec la matière



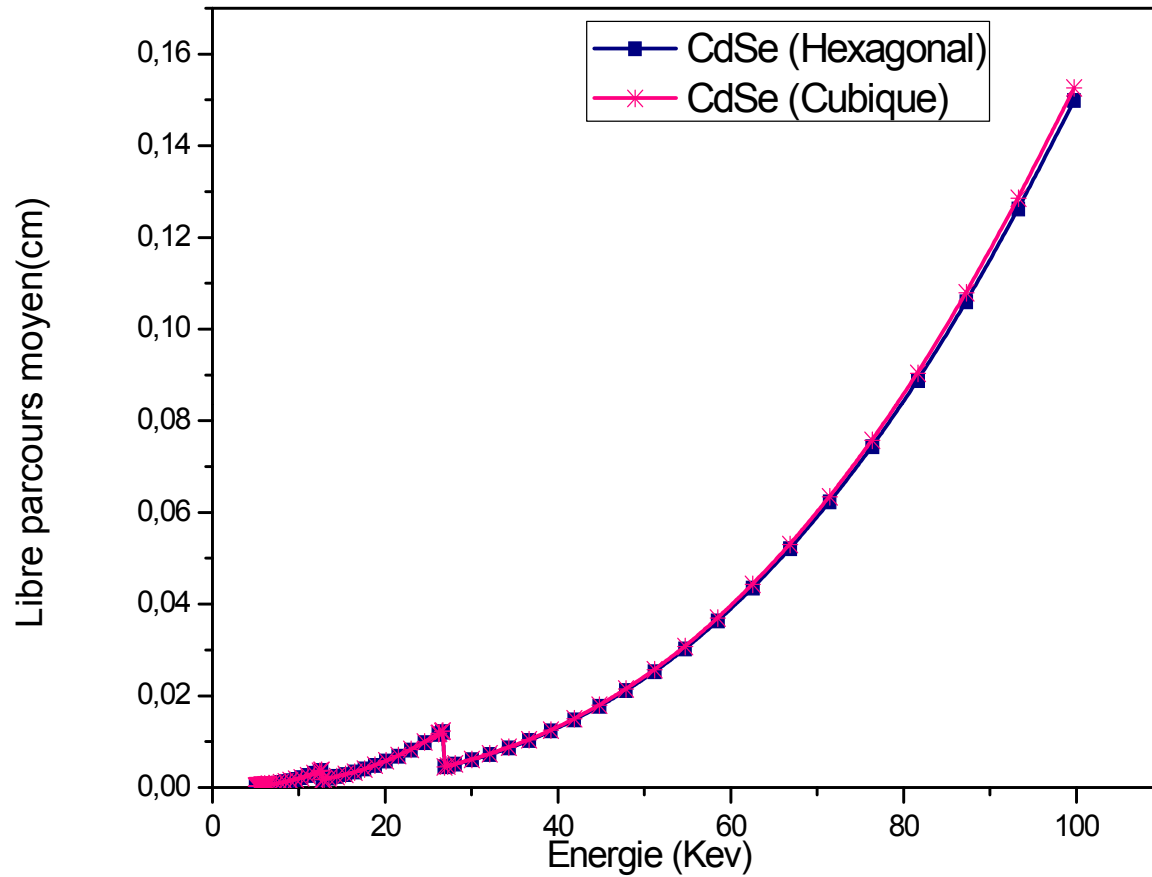
1. LE COEFFICIENT D'ATTÉNUATION LINÉAIRE :

le coefficient d'atténuation linéaire du CdSe (hexagonale, cubique) dans la gamme d'énergie [5,100] KeV

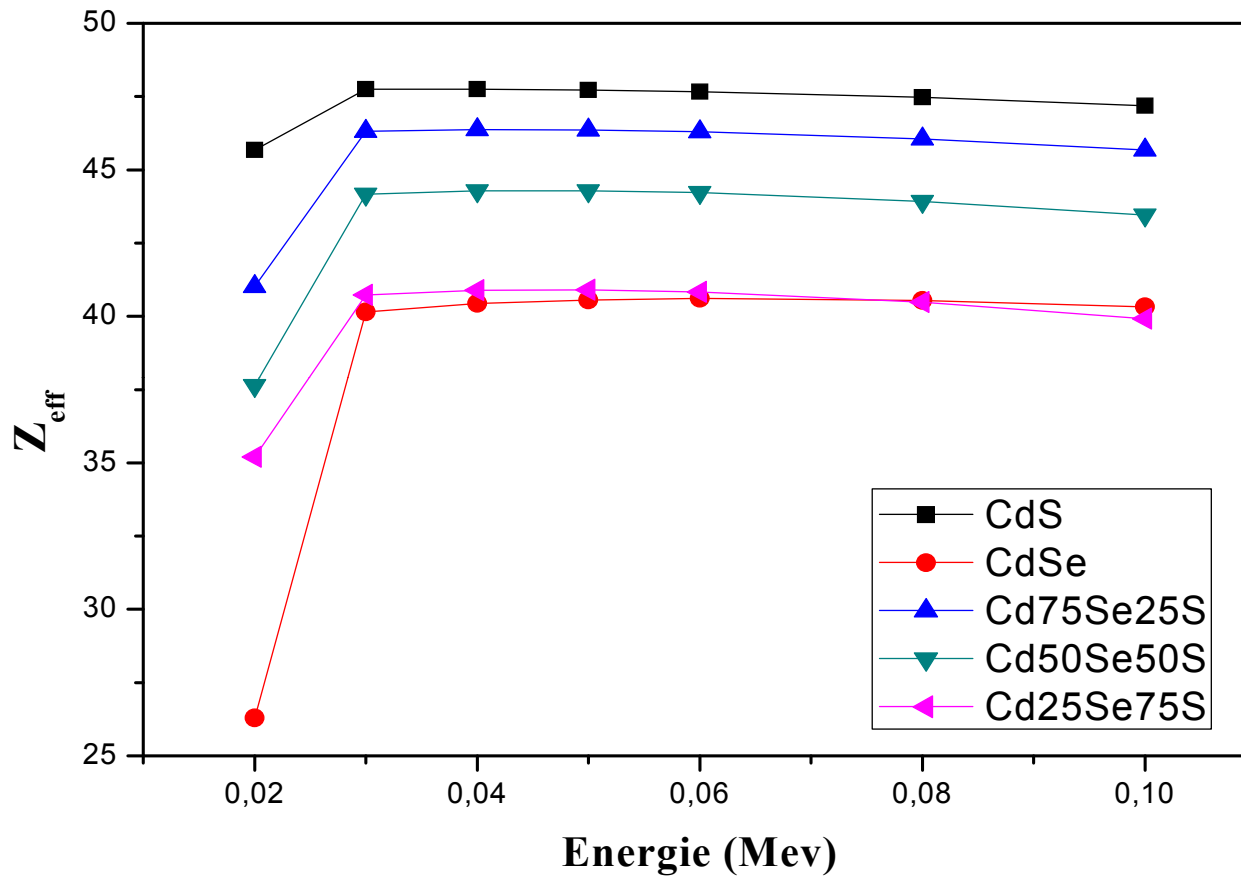


2. Libre parcours moyen :

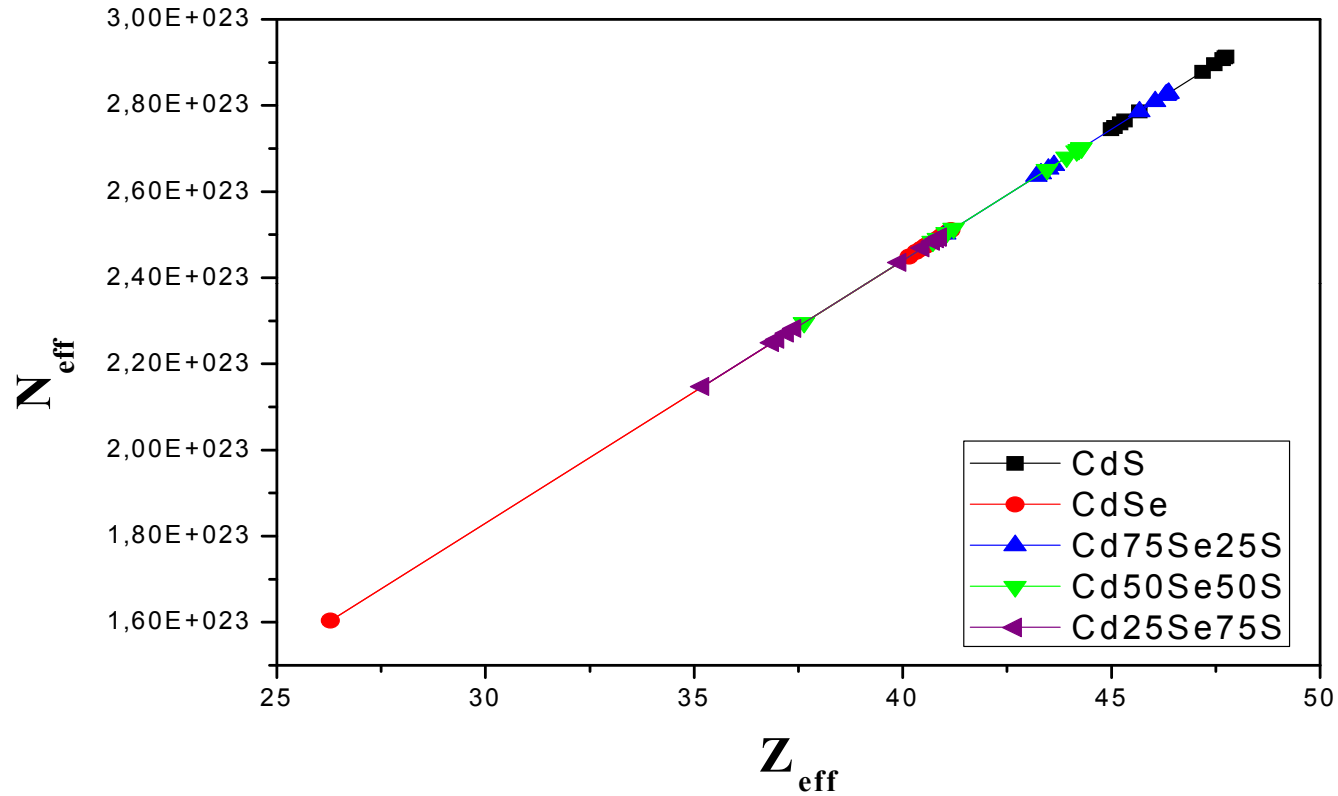
$$\lambda = \frac{1}{\mu_t}$$



La variation du Z_{eff} en fonction des énergies de rayons X comprises entre (5 et 100 KeV) pour $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}\text{S}$.



N_{eff} en fonction du Z_{eff} pour les différentes concentrations du Zn dans le $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}\text{S}$ obtenues par le code XCOM.



Conclusion :

- ② Le composé binaire CdSe dans notre étude, peut cristalliser dans 2 structures: B3 et B4, les deux structures représentent l'état fondamental.
- ② Le CdSe est un semi conducteur dans les deux phases B3 et B4, possédant un gap direct.
- ② Il a un comportement anisotrope pour les deux structures.
- ② C'est un bon absorbeur [1-25KeV]avec un grand pouvoir d'arrêt.
- ② Il est considéré comme un excellent détecteur des rayonnements dans le domaine photovoltaïque.